

Keramische SiCN/ZrO₂- und SiOC/ZrO₂-Nanokomposite

Synthese, thermochemische und thermomechanische Eigenschaften



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation von

Dipl.-Ing. Christoph Linck
aus Frankfurt am Main

Erstes Gutachten: Prof. Dr. Dr. h. c. Ralf Riedel
Zweites Gutachten: Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe

Tag der Einreichung: 03.06.2016
Tag der mündlichen Prüfung: 07.10.2016

Darmstadt 2016
D17

Diese Arbeit ist Hannelore, Helmut, Jochen und Bianca gewidmet.

1. Inhaltsverzeichnis

1.....Inhaltsverzeichnis	i
2.....Motivation und Zielsetzung	1
3.....Einleitung	4
3.1. Präkeramische Polymere	5
3.2. Polymer-abgeleitete Keramiken	7
3.3. Hochtemperaturverhalten Polymer-abgeleiteter Keramiken	10
3.4. Zirkoniumdioxid	12
4.....Experimentelle Durchführung	14
4.1. Herstellung der Keramiken	14
4.2. Analytische Methoden	20
4.3. Eigenschaftsuntersuchungen	23
5.....Ergebnisse und Diskussion	32
5.1. SiCN/ZrO ₂ -Nanokomposite	32
5.1.1. Chemische Modifizierung des Polysilazans	32
5.1.2. Polymer-Keramik-Umwandlung	36
5.1.3. Zusammensetzung und Mikrostruktur	39
5.1.4. Hochtemperaturverhalten des ternären SiCN	42
5.1.5. Hochtemperaturverhalten der SiCN/ZrO ₂ -Nanokomposite	44
5.2. Keramische Si ₃ N ₄ /ZrC _x N _{1-x} - und SiC/ZrC _x N _{1-x} -Komposite	56
5.2.1. Monolithischer keramischer Si ₃ N ₄ /ZrC _x N _{1-x} -Komposit	56
5.2.1.1. Zusammensetzung und Mikrostruktur	57
5.2.1.2. Mechanische Eigenschaften	59
5.2.1.3. Elektrische Leitfähigkeit	61
5.2.2. Monolithische keramische SiC/ZrC _x N _{1-x} -Komposite	62
5.2.2.1. Zusammensetzung und Mikrostruktur	62
5.2.2.2. Elektrische Leitfähigkeit	63
5.3. SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposite	65
5.3.1. Chemische Modifizierung des Polysiloxans	65
5.3.2. Zusammensetzung und Mikrostruktur	68
5.3.3. Hochtemperaturverhalten	75
5.3.4. Thermochemische Eigenschaften	82
5.3.4.1. Verhalten unter hydrothermalen Bedingungen	82
5.3.4.2. Hochtemperatur-Oxidationsverhalten	92
5.3.4.2.1. Grundlagen Silicium-basierter Materialien	92
5.3.4.2.2. Oxidationsverhalten des ternären SiOC	94
5.3.4.2.3. Einordnung der Oxidationsraten des ternären SiOC	98
5.3.4.2.4. Oxidationsverhalten der SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposite	104
5.3.4.2.5. Einfluss der Zusammensetzung	110
5.3.4.2.6. Zirkonbildungskinetik in oxidativer Atmosphäre	112
5.3.4.2.7. Beschleunigte Zirkonbildung durch Titanzugabe	116

5.3.5. Thermomechanische Eigenschaften	124
5.3.5.1. Thermischer Ausdehnungskoeffizient	124
5.3.5.2. Druck-Kriechverhalten	128
5.4. Polymer-abgeleitete keramische Schichten	135
5.4.1. Keramische SiOC-Schichten	136
5.4.2. Keramische SiOC/ZrO ₂ -Schichten	138
6.....Zusammenfassung	144
7.....Literaturverzeichnis	149
Abbildungsverzeichnis	161
Tabellenverzeichnis	165
Abkürzungsverzeichnis	167
Verwendete Symbole	168
Danksagung	170
Veröffentlichungen	171
Lebenslauf	172
Eidesstattliche Erklärung	173

2. Motivation und Zielsetzung

Keramiken sind nach der Deutschen Keramischen Gesellschaft als anorganische, nichtmetallische Werkstoffe definiert, die in Wasser schwer löslich und zu mindestens 30 % kristallin sind [1]. Die amerikanische Definition schließt hingegen auch Gläser mit ihrer amorphen Struktur mit ein [1]. Gewöhnlich sind Keramiken aus dem Haushalt als Gebrauchsgegenstände in Form von Geschirr und Sanitär- oder Badeinrichtungen bekannt. Nicht so allgegenwärtig, dafür aber von sehr hoher technologischer Bedeutung sind technische Keramiken als Hochleistungsmaterialien, die „mit Eigenschaften und Eigenschaftskombinationen, welche von anderen Werkstoffen nicht geboten werden, weite Anwendungsgebiete erschlossen“ haben [2]. Besonders als Hochtemperaturwerkstoffe finden technische Keramiken aufgrund ihrer thermischen Beständigkeit, ihrer Oxidations- und Korrosionsstabilität sowie ihrer Thermoschockresistenz eine breite Anwendung, wie z.B. im Ofenbau, in der Glas- und Stahlindustrie, in der Gießereitechnik, als Komponenten für die Heiz- und Wärmetechnik, als Katalysatorträger oder als Feststoffelektrolyt [3-5].

Technische Keramiken werden daher unter anderem zum Schutz metallischer Werkstoffe eingesetzt. Der Aufbau eines Schutzsystems kann dabei relativ einfach sein, wie es der Fall eines Keramik-Rohres für ein Thermoelement ist. Das Schutz-Design kann aber auch sehr aufwendig und komplex gestaltet sein, wie es der Fall für keramische Schichten ist, die die Stabilität metallischer Substrate erhöhen oder deren Anwendungsbereich für vielfältige Zwecke erweitern [6]. Beispielsweise erniedrigen Verschleißschuttschichten die abrasiven mechanischen Beanspruchungen [7-9]. Thermische Barrierschutzschichten (TBC, thermal barrier coating) verringern den Wärmetransport aus einem Verbrennungsraum (z.B. einer Turbine) zu einem Substrat [10-12]. Durch die Verringerung der Temperatur des metallischen Substrats kann die Lebensdauer der Komponenten verlängert oder die Betriebstemperatur der Turbine erhöht werden, um einen höheren Wirkungsgrad bei Verbrennungsprozessen zu erzielen [12, 13]. Eine EBC (EBC, environmental barrier coating) dient hingegen dem Schutz vor chemisch aggressiven Umgebungen [14-16], wie z.B. vor oxidativen oder korrosiven Einflüssen, die insbesondere bei hohen Temperaturen oftmals den Einsatz eines metallischen Bauteils begrenzen. Üblicherweise sind EBCs und TBCs mehrlagige Schichtsysteme, die meist auf metallische Substrate aufgebracht werden, da ein einziges Material meist nicht alle Anforderungen an eine Schicht erfüllt [12, 13, 15].

Seit Beginn der 1970er Jahre hat sich mit den Polymer-abgeleiteten Keramiken (PDCs, polymer derived ceramics) eine neuartige Materialklasse entwickelt, die über einen Pyrolyseprozess, d.h. über eine thermische Zersetzung präkeramischer Polymere (z.B. Polycarbosilane, -siloxane und -silazane) einen alternativen Zugang zu Keramiken insbesondere mit amorpher Struktur bietet [17, 18]. Die PDCs können mit Hilfe polymerer Standard-Formgebungstechniken relativ einfach und kostengünstig geformt werden, da sie im präkeramischen bzw. polymeren Zustand meist flüssig, erweichbar oder

löslich sind. Durch Zugabe von Füllstoffen können PDCs als keramische Monolithe endformnah hergestellt werden [19]. Darüber hinaus sind sie für die Erzeugung von Produkten mit einfachen Dimensionen geeignet, wie für Fasern [20, 21], zum Verbinden von Materialien [22] oder für keramische Schichten [6, 23-25].

Polymer-abgeleitete Keramiken zeigen außerordentliche Hochtemperatureigenschaften, die als Folge der amorphen Struktur in Zusammenhang mit den kovalenten Bindungen betrachtet werden [26]. So haben PDCs eine hohe Kristallisations- und Zersetzungsresistenz [27, 28], eine hohe Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit [29-31] sowie hervorragende thermomechanische Eigenschaften, z.B. ein sehr geringes Kriechen bei Temperaturen weit oberhalb von 1000°C [32, 33]. Zudem zeigen PDCs in ersten Studien intrinsische thermische Wärmeleitfähigkeiten, die geringer sind als die von YSZ (YSZ, yttria stabilized zirconia) [34, 35], das standardmäßig als oberste wärmedämmende Schicht einer TBC verwendet wird und dort in direktem Kontakt mit dem Verbrennungsraum steht [35]. Eine Hochtemperaturanwendung der Polymer-abgeleiteten Keramiken wird vornehmlich von der Zersetzungstemperatur begrenzt, oberhalb derer meist carbothermische Reaktionen einsetzen, die durch die Freisetzung von Zersetzungsgasen mit einem Massenverlust verbunden sind [18, 36]. Zugleich können PDCs aufgrund ihrer amorphen Struktur auch als Glaskeramiken betrachtet werden, die dementsprechend eine Glasübergangstemperatur aufweisen, in deren Bereich eine Hochtemperaturanwendung durch viskoses Fließen eingeschränkt werden kann [33, 37].

Durch eine Modifizierung der ternären Systeme (SiOC, SiCN) mit einem Element können die Hochtemperatureigenschaften der PDCs weiter verbessert werden. Ein sehr bekannter Vertreter ist amorphes Siliciumborcarbonitrid (SiBCN), das im Vergleich zum entsprechenden ternären Siliciumcarbonitrid (SiCN) eine deutlich höhere thermische, chemische und oxidative Stabilität aufweist. Die Bor-modifizierte Variante zeigt zudem eine höhere Kriechresistenz [18, 26], ist in inerter Atmosphäre bis etwa 1750°C kristallisationsresistent und bis 1800°C stabil gegen eine thermische Zersetzung [17, 27]. Diese sehr ungewöhnlichen Hochtemperatureigenschaften von SiBCN werden der besonderen Mikrostruktur zugeschrieben, nach der Siliciumnitrid-Körner in eine amorphe BCN-Phase eingebettet sind. Dadurch wird angenommen, dass lokal ein erhöhter Stickstoffpartialdruck entstehen kann, der die Zersetzung zu höheren Temperaturen verschiebt [38]. Zudem begünstigen durch die strukturelle Unordnung des Systems eher kinetische als thermodynamische Gründe die thermische Stabilität von SiBCN [18, 38].

Eine Verbesserung der Hochtemperaturstabilität der ternären Systeme (SiOC, SiCN) mit Bezug auf eine Zersetzung wurde auch an Übergangsmetalloxid-modifizierten keramischen SiOC/MO₂- (M = Zr, Hf) [39, 40] und SiCN/HfO₂-Nanokompositen [41, 42] beobachtet, in denen nanokristalline Metalloxid-Ausscheidungen in die röntgenamorphen Matrices eingebettet sind. Insbesondere im oxidischen System ist die Zersetzung oberhalb von 1400°C stark verringert, da carbothermische Zersetzungsreaktionen durch Silicat-Bildung (Zirkon, Hafnon) verhindert werden. Im nicht-oxidischen

System wurde an einer SiCN/ZrO₂-Faser bei 1350°C an Luft eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit im Vergleich zu einer ternären SiCN(O)-Keramik ermittelt [43]. Durch eine Modifizierung der ternären Systeme mit einem weiteren Element kann daher die Zusammensetzung und die Mikrostruktur sowie die daraus resultierenden (Hochtemperatur-)eigenschaften der PDCs hinsichtlich bestimmter Anwendungen gezielt verändert, angepasst oder verbessert werden [17, 18].

Mit vorliegender Arbeit werden folgende Zielsetzungen verfolgt:

Zunächst wird beabsichtigt, dichte monolithische keramische SiOC/ZrO₂- oder SiCN/ZrO₂-Nanokomposite ausgehend von geeigneten Einkomponenten-Vorstufen herzustellen, die über eine Reaktion kommerziell erhältlicher Polymere - einem Polymethylsilsesquioxan (PMS) und einem Polysilazan (HTT1800) - mit Zirkonium *n*-propoxid synthetisiert werden. In den Kompositen wird eine homogene Verteilung der ZrO₂-Nanopartikel angestrebt. Zudem sollen die keramischen Monolithe dicht und kompakt sein, um intrinsische Materialeigenschaften der Komposite ohne störenden Einfluss von Porosität bei nachfolgenden Untersuchungen bestimmen zu können.

Die keramischen Nanokomposite sollen ausführlich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Mikrostruktur charakterisiert werden. Insbesondere der Einfluss der Modifizierung mit Zirkonium auf die resultierenden Eigenschaften soll beleuchtet werden. Daher dienen in dieser Arbeit die ternären Keramiken (SiOC, SiCN) als Referenzmaterial. Insgesamt gliedert sich die Arbeit durch die beiden Kompositsysteme (SiCN/ZrO₂ und SiOC/ZrO₂) grob in zwei größere Abschnitte.

Die thermische Stabilität der keramischen Komposite soll in inerter Atmosphäre bis einschließlich 1600°C überprüft werden. Eine weitere Zielsetzung dieser Arbeit ist zu untersuchen, ob die keramischen Nanokomposite ein geeignetes Material für Schichten sein können, die wie EBCs vor korrosiven oder oxidativen Umgebungen schützen.

Daher sollen an kompakten monolithischen Proben thermochemische Eigenschaften untersucht werden. Hierunter wird das Materialverhalten in aggressiven Umgebungen bei erhöhten Temperaturen verstanden, so dass eine Wechselwirkung des Materials mit der Umgebung erwartet wird. Als derartige Umgebungen werden subkritische hydrothermale Bedingungen sowie oxidative Atmosphären bei hohen Temperaturen gewählt. Darüber hinaus sollen thermomechanische Eigenschaften (thermischer Ausdehnungskoeffizient, E-Modul, Glasübergangstemperatur, Hochtemperatur-Kriechverhalten) ermittelt werden, die für eine Schichtanwendung im Hochtemperaturbereich und für die Auslegung eines thermisch beanspruchten Bauteils relevant sind.

Als letzter Punkt ist exemplarisch die Herstellung einer Polymer-abgeleiteten keramischen Kompositschicht beabsichtigt.

3. Einleitung

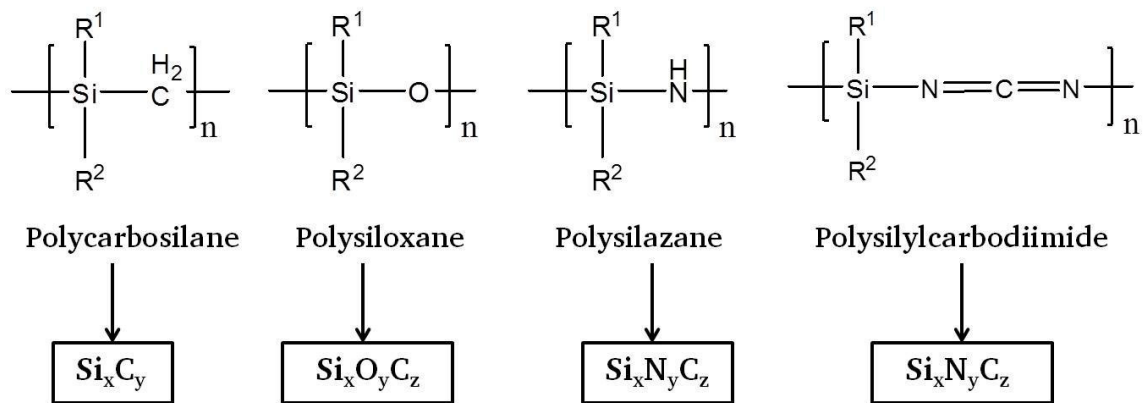
Polymer-abgeleitete Keramiken (PDCs) stellen einen alternativen Zugang zu keramische Materialien dar. Im Vergleich zu herkömmlich pulvertechnologischen Verfahren, bei denen synthetisierte keramische Pulver mittels eines Sinterprozesses zu Bauteilen verdichtet werden, bietet die PDC-Route einige Vorteile. Auf Sinteradditive kann verzichtet werden, die aufgrund der Bildung niedrig schmelzender Eutektika während des Sinterns zum Verdichten keramischer Pulver eingesetzt werden. Doch durch ihre Präsenz verschlechtern sich die Hochtemperatureigenschaften der Keramiken und begrenzen dadurch die Anwendung bei hohen Temperaturen [44, 45]. Eine Pyrolyse ist zudem im Vergleich zu einem Sinterprozess ein Niedertemperaturverfahren [24].

Ein wesentlicher Vorteil der PDC-Route ist, die Zusammensetzung und die Mikrostruktur sowie die daraus resultierenden Eigenschaften der Keramiken durch die Polymere bzw. die Precursoren vorgeben zu können [17, 18, 27, 41, 46]. Wird beispielsweise ein Polysilazan pyrolysiert, entsteht eine SiCN-Keramik mit gemischten Bindungen, bei denen die Siliciumatome tetraedisch von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen umgeben werden [36]. Bei einer Pyrolyse eines Polysilylcarbodiimids entsteht ebenfalls eine SiCN-Keramik, bei der trotz chemisch identischer Elemente eine phasenseparierte Mikrostruktur aus amorphem Siliciumnitrid und Kohlenstoff gebildet wird [36, 47].

Einen deutlichen Fortschritt in der Entwicklung von PDCs stellte Ende der 1970er Jahre der Yajima-Prozess dar, bei dem zum ersten Mal keramische Siliciumcarbid-Fasern ausgehend von Polycarbosilanen hergestellt wurden [20]. Inzwischen werden aus präkeramischen Polymeren zahlreiche technologisch wichtige keramische Produkte hergestellt, wie z.B. Fasern [48, 49], poröse Keramiken oder keramische Schäume [50, 51], mikroelektronische Sensoren (MEMS: microelectromechanical sensors [52, 53] und keramische Schichten [6, 24, 54, 55]. Hierbei wird ausgenutzt, die präkeramischen Polymere mittels konventioneller polymerer Formgebungstechniken verarbeiten (z.B. Spritzguss und Extrusion [17, 18]) oder beschichten (z.B. Spin- oder Dip-Coating [24, 25]) zu können. Dadurch werden vielfältige und komplexe Strukturen für Keramiken ermöglicht, die nicht oder nur sehr schwierig durch pulvertechnologische Prozesse erhalten werden können [18].

Heutzutage dient eine Vielzahl Silicium-basierter präkeramischer Polymere (z.B. Polycarbosilane, -siloxane, -silazane und -silylcarbodiimide) zur Herstellung verschiedener Polymer-abgeleiteter Keramiken (z.B. zu Siliciumcarbid, Siliciumoxycarbid (SiOC) oder Siliciumcarbonitrid (SiCN), Abbildung 3.1). Nach Anzahl der Elemente werden die Keramiken in binäre (Si_3N_4 , SiC), ternäre (SiCN, SiOC) oder quaternäre Systeme (SiCNO, SiBCN, SiBCO, SiAlCN, SiAlCO) klassifiziert.

Präkeramische Polymere



Polymer-abgeleitete Keramiken

Abbildung 3.1: Präkeramische Polymere mit den entsprechenden Polymer-abgeleiteten Keramiken (nach Colombo et al. [18])

3.1. Präkeramische Polymere

Zur Herstellung der verschiedenen Silicium-basierten Polymere (Polycarbosilane, -siloxane, -silsesquioxane, -silazane und -silylcarbodiimide) wird üblicherweise mit Alkylchlorsilanen gestartet, die je nach Polymer mit unterschiedlichen Substanzen umgesetzt werden (Abbildung 3.2) [17, 18]. Großtechnisch werden Alkylchlorsilane nach der Müller-Rochow Synthese durch Reaktion von Silicium mit Chlormethan unter katalytischer Wirkung von Kupfer bei Temperaturen von 250 – 300°C synthetisiert [56]. In Abhängigkeit der Anzahl funktioneller Chloratome am Silan können einfache Dimere, lineare Ketten, Zyklen oder dreidimensionale Netzwerke aufgebaut werden.

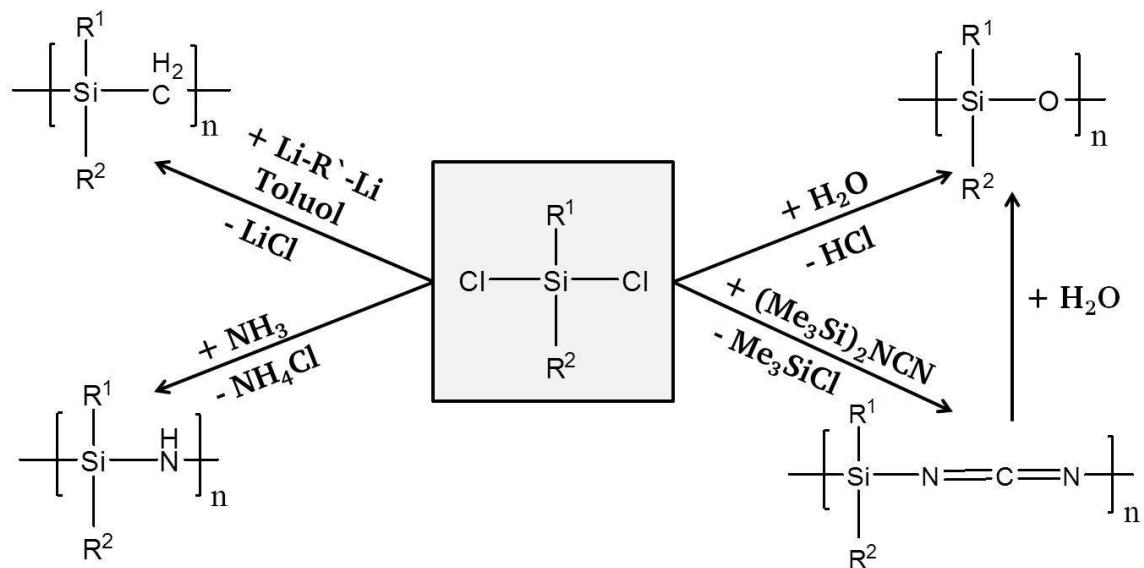


Abbildung 3.2: Synthese Silicium-basierter präkeramischer Polymere ausgehend von Alkylchlorsilanen (nach Riedel et al. [17])

Zur Synthese von Polysiloxanen, aus denen Siliciumoxycarbid-Keramiken (SiOC) abgeleitet werden können, werden die Alkylchlorsilane mit Wasser unter Abspaltung von Salzsäure umgesetzt (Abbildung 3.2). Polysiloxane sind gewöhnlich preiswert, in vielfältiger Form kommerziell verfügbar und werden umgangssprachlich als Silicone bezeichnet. Viele besitzen sehr interessante chemische, physikalische und elektrische Eigenschaften [17].

Eine interessante Gruppe der Polysiloxane sind die verzweigten Polysilsesquioxane $[\text{RSi-O}_{1,5}]_n$, die als präkeramische Nanoblock-Polymere unterschiedliche Netzwerkstrukturen einnehmen können, z.B. käfigartige Strukturen [57]. Die verzweigten Strukturen entstehen über Polykondensationsreaktionen von mehrwertigen Silan-Alkoholen. Durch die hohe Vernetzung dieser Strukturen wird bei der Pyrolyse zu SiOC eine hohe keramische Ausbeute erzielt.

Polysilazane, die zur Herstellung von SiCN-basierten Keramiken dienen können, wurden zum ersten Mal Mitte der 60er Jahre von Krüger und Rochow synthetisiert [58, 59]. Dabei reagieren Chloralkylsilane mit Ammoniak über eine Ammonolyse zu Polysilazanen unter Entstehung von Ammoniumchlorid als Nebenprodukt (Abbildung 3.2). Eine andere Methode zur Bildung von Polysilazanen basiert auf der Aminolyse, bei der sich die Alkylchlorsilane mit Aminen unter Entstehung von H_3NRCl als Nebenprodukt umsetzen. Ein wesentlicher Nachteil beider Syntheserouten sind die salzartigen Nebenprodukte (NH_4Cl oder H_3NRCl), die schwierig von den polymeren Reaktionsprodukten getrennt werden können. Bei einer Ammonolyse oder Aminolyse von Alkylchlorsilanen bilden sich üblicherweise Monomere, Oligomere und Polymere mit niedrigem molekularem Gewicht, die daher leicht flüchtig sind. Eine Pyrolyse dieser Substanzen führt zu geringen keramischen Ausbeuten. Durch eine Vernetzung erhöht sich das Molekulargewicht und die keramische Ausbeute nimmt zu [26, 60]. Daher werden gewöhnlich die synthetisierten Ammonolyseprodukte vor der Pyrolyse thermisch [17] oder durch Einsatz eines meist basischen Katalysators (z.B. KH) vernetzt [61, 62].

An die Siliciumatome der Polymere können verschiedene funktionelle Gruppen (z.B. $-\text{H}$, $-\text{Vinyl}$, $-\text{OH}$) angebunden werden, mit denen die Polymere befähigt werden zu einem hochverzweigten Netzwerk (Grünkörper) thermisch zu vernetzen. Über den Vernetzungsgrad kann die Zersetzung kontrolliert werden und letztlich die keramische Ausbeute gesteuert werden [17]. Die funktionellen Gruppen bieten zudem die Möglichkeit, die Polymere chemisch auf molekularer Ebene zu modifizieren. Durch den Einbau eines weiteren Elements in die Precursoren werden die chemische Zusammensetzung, die Mikrostruktur und somit die resultierenden Eigenschaften der Keramiken verändert [17, 26, 27, 42]. Polysiloxane können an den Hydroxyl- oder Alkoxy-Gruppen mit metallorganischen Substanzen (z.B. Alumatran [63] oder Übergangsmetallalkoxiden [39, 60]) anhand von Sol-Gel ähnlichen Prozessen zu SiMOC-Precursoren ($\text{M} = \text{Al}, \text{Zr}, \text{Hf}$) modifiziert werden, die zu den entsprechenden quaternären Keramiken pyrolysiert werden können. Polysilazane können ebenfalls mit Metall- oder Übergangsmetallalkoxiden zu SiMCNO-Precursoren ($\text{M} = \text{Al}$ [64] Ti [65] Zr [49] Hf [66]) bzw. zu

den entsprechenden Polymer-abgeleiteten Keramiken erweitert werden. Die chemische Modifikation mit einem Metallalkoxid wurde im Fall eines Perhydropolysilazans (PHPS) nur an den N-H-Gruppen [65] und im Fall eines Methyl- und Vinylsubstituierten Polysilazans an den beiden funktionellen Gruppen (N-H und Si-H) beobachtet [41].

3.2. Polymer-abgeleitete Keramiken

Die präkeramischen Polymere können durch Anwendung konventioneller Kunststoffformgebungstechniken relativ einfach oder komplex geformt werden [17, 18]. Meist wird die Formgebung mit der thermischen Vernetzung kombiniert, da hochvernetzte Polymere einem Duroplasten gleich nicht mehr schmelzen können. In diesem Zustand werden die Polymere als Grünkörper bezeichnet und lassen sich durch eine Pyrolyse unter inerter Atmosphäre (z.B. N₂, Ar) in keramische Monolithe überführen. Hierbei zersetzen sich die Grünkörper thermisch durch Abspaltung der organischen Gruppen zu einem anorganischen Material. Auf diese Weise wandeln Polysiloxane zu ternären SiOC- und Polysilazane zu ternären SiCN-Keramiken um, die bei gewöhnlichen Pyrolysetemperaturen (1000 – 1100°C) röntgenamorph sind. Die Freisetzung der organischen Zersetzungsprodukte bedingt allerdings einen Massenverlust, der mit Schrumpfung verbunden ist, so dass Defekte oder Risse entstehen können [39, 60]. Um die Schrumpfung zu verringern oder ganz zu vermeiden, werden den präkeramischen Polymeren passive oder aktive Füllstoffe zugesetzt, die eine nahezu endkonturnahe Bauteilherstellung („near-net-shape“) ermöglichen [19]. Passive Füllstoffe (z.B. Al₂O₃, ZrO₂, SiC) sind hochtemperaturstabile Phasen, die keine Wechselwirkung mit dem Polymer bzw. der Matrix während der Pyrolyse eingehen und sich nicht verändern. Aktive Füller sind hingegen Substanzen wie Elemente (B, Si, Al, Ti, Mo), intermetallische Phasen (CoSi₂, MoSi₂) oder keramische Verbindungen (AlN, B₄C), die mit den festen oder gasförmigen Zersetzungsprodukten der präkeramischen Polymere zu neuen Phasen (z.B. Carbide, Nitride oder Oxide) reagieren, so dass sich die keramische Ausbeute erhöht und zugleich das keramische Netzwerk stabilisiert [19, 67, 68].

Aktive und passive Füllstoffe ermöglichen zudem die Herstellung dichter Monolithe. Einer Pyrolyse ohne Füllstoffe ist hingegen offene Porosität aufgrund der entweichenden Zersetzungsgase charakteristisch [39, 60]. Alternativ können kompakte Polymer-abgeleitete Keramiken durch Anwendung druckassistierter Methoden (z.B. Heißpressen, FAST) hergestellt werden [42, 69]. Hierzu werden die präkeramischen Polymere bei etwas niedrigeren Pyrolysetemperaturen als üblich in keramische Pulver umgewandelt, die anschließend unter Druck bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur durch viskoses Fließen verdichtet werden.

Die ternären präkeramischen Polymere (Polysiloxane oder Polysilazane) wandeln bei üblichen Pyrolysetemperaturen (1000 – 1100°C) in Keramiken mit amorpher Struktur um, die aus einem

Silicium-basierten Netzwerk (SiOC oder SiCN) und sogenannten „freiem“ oder „segregiertem“ Kohlenstoff bestehen. Dieser scheidet sich bei Überschuss (z.B. $\text{Si}_1\text{O}_2\text{C}_{>1}$) im Vergleich zu der stöchiometrischen $\text{Si}_1\text{O}_2\text{C}_1$ -Zusammensetzung während der Pyrolyse aus und ist dann in den amorphen SiOC - oder SiCN -Netzwerken eingebettet. Die Netzwerke selbst basieren auf gemischten Bindungen ($\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$, $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$ mit x : 1-4), die charakteristisch für Polymer-abgeleitete Keramiken sind [36, 70, 71]. Hierbei sind die Siliciumatome tetraedisch von Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen für eine SiOC -Keramik oder von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen für eine SiCN -Keramik umgeben [17, 26]. In diesen Fällen ist der Kohlenstoff sp^3 -hybridisiert und wird als karbidisch bezeichnet. Ist der Kohlenstoff hingegen zu sich selbst gebunden, ist er sp^2 -hybridisiert [17, 18].

Die Nanostruktur eines Siliciumoxycarbid-Netzwerks ist heterogen. Es besteht aus Silica-Nanodomänen und einem intrinsischen Kohlenstoffnetzwerk, das nicht mit dem segregierten Kohlenstoff zu verwechseln ist [72-74]. Die Silica-Nanodomänen besitzen eine Domänengröße von etwa 1 – 3 nm [72]. Sie ergeben sich, wenn das SiOC -Netzwerk als kontinuierliche Silicaphase betrachtet wird, das mit dem intrinsischen dreidimensionalen Kohlenstoffnetzwerk verwoben ist [74] (Abbildung 3.3). An den Grenzflächen der Silica-Nanodomänen und des intrinsischen Kohlenstoffnetzwerks sind gemischte $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$ -Bindungen präsent [72]. Aufgrund dieser Strukturierung können SiOC -basierte Keramiken ebenfalls als intrinsische Nanokomposite trotz ihrer amorphen Struktur verstanden werden [26].

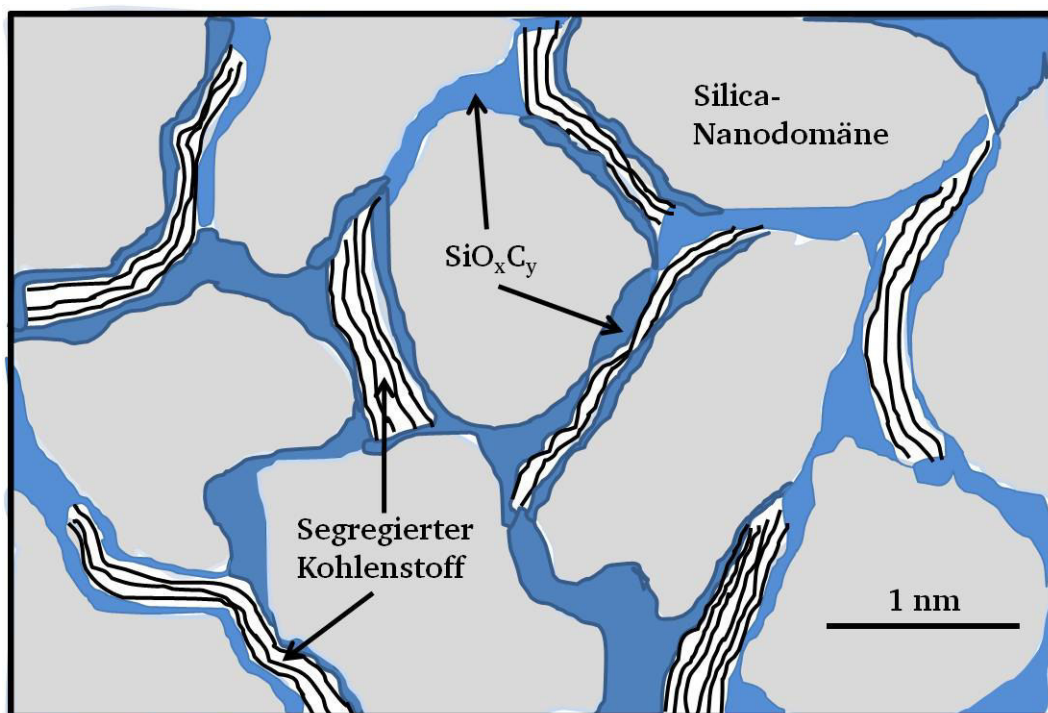


Abbildung 3.3: Modell der Nanostruktur einer SiOC -basierten Keramik nach Papendorf et al. [74].

Polysilazan-abgeleitete SiCN-Keramiken weisen gemischte $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$ -Bindungen bis etwa 1300°C auf, was sich in dem Kristallisationswiderstand bis zu hohen Temperaturen widerspiegelt [36, 75]. Freier Kohlenstoff scheidet sich ab 500°C aus [76], und die Nanodomänen einer ternären SiCN-Keramik sind etwa 1 - 2 nm groß [17]. Die außergewöhnlichen Hochtemperatureigenschaften der PDCs werden daher ihrer besonderen Mikrostruktur zugeschrieben [26, 36, 75].

Haupt- oder Übergangsmetall-modifizierte SiMCO- oder SiMCNO-Precursoren wandeln während der Pyrolyse in keramische Nanokomposite mit unterschiedlicher Phasenzusammensetzung um, z.B. in SiOC/MO_x ($\text{M} = \text{Al}, \text{Zr}, \text{Hf}$), SiOC/M ($\text{M} = \text{Sn}$), SiOC/MSi_x ($\text{M} = \text{Fe}$) oder SiOC/MC_x ($\text{M} = \text{V}$) [77]. Hierbei entstehen in Abhängigkeit des Metalls nanokristalline metalloxidische (MO_x), metallische (M), metallsilicidisch (MSi_x) oder metallocarbidische (MC_x) Ausscheidungen, die von den röntgenamorphen Matrices eingebettet werden. Anhand einer thermodynamischen Abschätzung kann in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen die Phasenzusammensetzung Polymer-abgeleiteter keramischer SiMOC- oder SiMCNO-Komposite vorhergesagt werden. Entscheidendes Kriterium ist die thermodynamische Stabilität des jeweiligen Metalloxids metall-modifizierter Precursoren bezüglich Kohlenstoffmonoxid, d.h. die Stabilität des Oxids gegen eine carbothermische Reduktion während der Pyrolyse [77]. Für Zirkonium-modifizierte Precursoren werden rein thermodynamisch metalloxidische ZrO_2 -Ausscheidungen erwartet (Abbildung 3.4), wie dies auch experimentell gefunden wird [39].

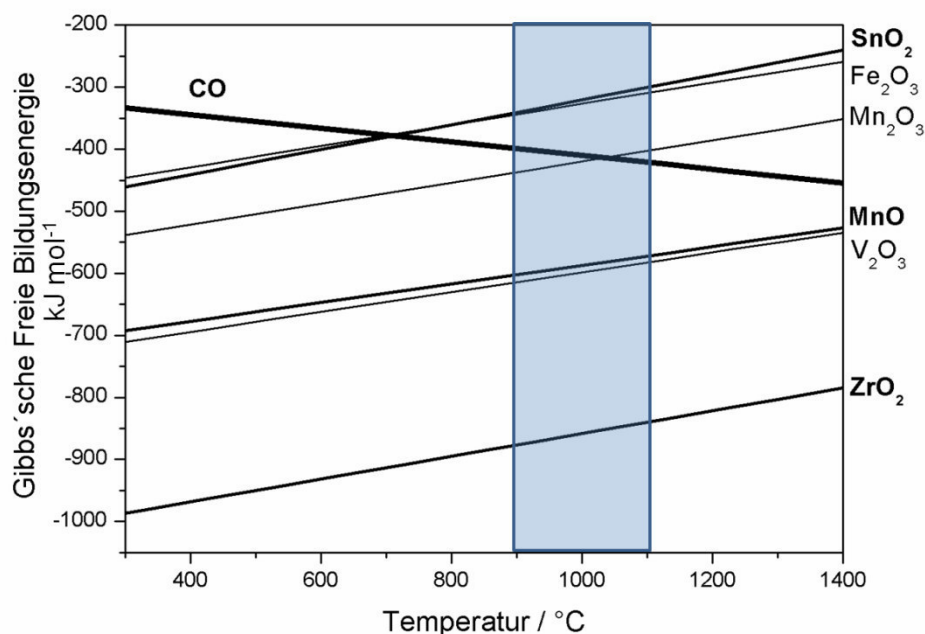


Abbildung 3.4: Das Ellingham Diagramm gibt die thermodynamische Energie (z.B. $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$) einer Teilreaktion an. Der Schnittpunkt zweier Reaktionsgeraden ist die Temperatur, ab der eine carbothermische Reduktion der oxidischen Systeme durch die Oxidation des freien Kohlenstoffs eintritt. Während bestimmte Oxide (z.B. SnO_2 , Fe_2O_3) unter üblichen Pyrolysebedingungen (gekennzeichnet durch die blaue Schattierung) bereits reduziert werden, schneiden sich die CO- und die ZrO_2 -Bildungsgerade ($\text{Zr} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2$) bis 1400°C nicht. Daher werden für SiZrOC- und SiZrCNO-Precursoren ZrO_2 -Ausscheidungen erwartet [77].

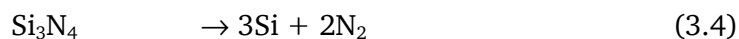
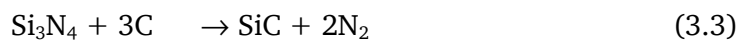
Die Polymer-Keramik-Umwandlung metalloxidischer Nanokomposite (PDC-NC) wurde systematisch an SiHfOC- und SiHfCNO-Precursoren untersucht, die durch die Modifikation eines präkeramischen Polymers mit Hafnium(IV) *n*-butoxid synthetisiert wurden. Bei niedrigen Pyrolysetemperaturen liegen amorphe einphasige Keramiken vor, die ab 800°C in keramische SiOC/HfO₂- oder SiCN/HfO₂-Nanokomposite umwandeln, da sich amorphe metalloxidische HfO₂-Nanopartikel ausscheiden. Oberhalb von 1100°C kristallisiert HfO₂, so dass kristalline HfO₂-Nanopartikel in der weiterhin röntgenamorphen Matrix eingebettet sind [60, 66].

3.3. Hochtemperaturverhalten Polymer-abgeleiteter Keramiken

Bei hohen Temperaturen setzt eine Phasenseparation der Silicium-basierten Netzwerke zu mehrphasigen amorphen Systemen ein. Nach der Entmischung besteht eine SiOC-Keramik aus amorphem Silica, amorphem Siliciumcarbid und freiem Kohlenstoff [78, 79], eine SiCN-Keramik dagegen aus amorphem Siliciumnitrid, amorphem Siliciumcarbid und segregiertem Kohlenstoff [36, 75]. Mit steigender Temperatur kristallisieren die separierten Phasen. In phasensepariertem SiOC bildet sich nanokristallines β -SiC, während die Kristallisation von amorphem Silica zu Cristobalit noch nicht stattfindet, obwohl amorphes Silica gewöhnlich bereits bei niedrigeren Temperaturen kristallisiert. Das Ausbleiben der Cristobalit-Kristallisation wird maßgeblich dem intrinsischen Kohlenstoffnetzwerk der SiOC-Keramik zugeschrieben, das die Silicaphase in Nanodomänen strukturiert, so dass die Keimbildung gehemmt wird [26, 72]. Im Vergleich zu Silica zeigt ternäres SiOC bei hohen Temperaturen auch eine deutlich höhere Kriechresistenz, die ebenfalls auf die besondere Mikrostruktur der SiOC-Keramiken zurückgeführt wird [33, 37]. Darüber hinaus ist pyrolysebedingt segregierter Kohlenstoff in die ternären SiOC-Matrices eingebettet, der durch seine diffusionshemmende Wirkung einen wesentlichen Beitrag zur hohen Kristallisations- und Kriechresistenz von PDCs leistet [47, 75, 80]. Tendenziell zeigen SiCN-basierte Systeme eine höhere Kristallisationsresistenz gegenüber SiOC-basierten Keramiken, d.h. sie sind bis zu höheren Temperaturen amorph. Eine Kristallisation von α -Si₃N₄ sowie von β -SiC erfolgt für SiCN-Keramiken üblicherweise erst oberhalb von 1500°C [26, 36, 75]. Aufgrund der besonderen Hochtemperatureigenschaften sind PDCs ein geeignetes Material für Hochtemperaturanwendungen. Die thermische Stabilität der PDCs wird von carbothermischen Zersetzungsreaktionen begrenzt. In den ternären SiOC-Keramiken reagiert freier Kohlenstoff mit amorphem Silica ab etwa 1350°C lokal gemäß Gleichung 3.1 zu nanokristallinem β -SiC unter Freisetzung von CO [81, 82]. Thermodynamisch deutlich ungünstiger ist die Silica-Zersetzung zu SiO und CO (Glg. 3.2). Diese Reaktion beeinflusst allerdings die Stabilität einer SiOC-Keramik unterhalb von 1600°C nicht [83].



In ternären SiCN-Keramiken ist amorphes Si_3N_4 unter 0,1 MPa Stickstoff ab 1440°C anfällig für eine carbothermische Reduktion zu β -SiC unter Stickstoff-Freisetzung (Glg. 3.3) [36, 75]. Aus diesem Grund wird die thermische Stabilität der ternären Keramiken durch die Präsenz segregierten Kohlenstoffs begrenzt. Ab 1760 - 1840°C zersetzt sich Siliciumnitrid zudem nach Glg. 3.4 unter 0,1 MPa Stickstoff direkt in seine Elemente. Das freiwerdende Silicium kann verdampfen oder mit überschüssigem Kohlenstoff zu SiC reagieren [36].



Keramische SiOC/ MO_x - und SiCN/ MO_x -Nanokomposite ($M = \text{Al}, \text{Zr}, \text{Hf}$) zeigen im Vergleich zu den entsprechenden ternären Systemen in Folge der metalloxidischen Modifizierung veränderte Hochtemperatureigenschaften, die im Folgenden kurz vorgestellt werden. Hierbei fokussiert sich der Vergleich auf eine metalloxidische Modifizierung, da gemäß dem Ellingham Diagramm für Zirkonium-modifizierte Precursoren metalloxidische ZrO_2 -Ausscheidungen erwartet werden (Abbildung 3.4).

Aluminium-modifiziertes SiOC (SiAlOC) zeigt bei hohen Temperaturen höhere Kriechraten bzw. eine niedrigere Viskosität als das ternäre SiOC. Mit steigendem Aluminiumgehalt nimmt die Viskosität kontinuierlich ab, so dass das Kriechverhalten der Keramik über den Aluminiumgehalt angepasst werden kann [63]. An SiAlCN(O)-Keramiken wurde eine erhöhte Oxidationsresistenz gegenüber ternärem SiCN beobachtet [31, 84].

Die keramischen SiOC/ MO_2 - ($M: \text{Zr}$ [39] Hf [80]) und SiCN/ HfO_2 -Nanokomposite [41, 42] zeigen gegenüber den ternären Systemen oberhalb von 1400°C in Bezug auf eine thermische Zersetzung eine verbesserte Hochtemperaturstabilität. Im Fall der SiOC-basierten Keramiken entstehen durch Reaktionen von amorphem Silica mit den metalloxidischen Ausscheidungen Silikat-Partikel (MSiO_4 mit $M: \text{Zr}, \text{Hf}$) mit einer Größe von bis zu 50 nm. Durch die Zirkonbildung wird amorphes Silica größtenteils einer carbothermischen Reduktion entzogen, so dass die thermische Zersetzung stark verringert wird. Auch SiCN/ HfO_2 -Nanokomposite zeigen eine verbesserte Hochtemperaturstabilität hinsichtlich einer Zersetzung. Allerdings fällt die Verbesserung erkennbar geringer aus als für die SiOC-basierten System, da die HfO_2 -Partikel hauptsächlich als passiver Füllstoff vorliegen oder selbst carbothermisch zu HfC reduziert werden.

Über eine chemische Modifizierung eines Polysilazans mit einem Zirkonium-alkoxid wurde ein SiZrCNO-Precursor synthetisiert, aus dem Fasern gezogen werden können. Durch die Modifizierung lässt sich das rheologische Verhalten bzw. die Viskosität des Polymers für das Ziehen von Fasern anpassen [49]. An pyrolysierten SiCN/ ZrO_2 -Fasern wurde bei 1350°C unter Luftatmosphäre eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit im Vergleich zum ternären SiCN(O) System ermittelt [43].

3.4. Zirkoniumdioxid

Zirkoniumdioxid (ZrO_2) ist selbst aufgrund seines hohen Schmelzpunktes ($T_m(\text{ZrO}_2) = 2680^\circ\text{C}$) und seiner exzellenten Korrosionsbeständigkeit ein geeignetes Material für Hochtemperaturanwendungen [85, 86]. Als reines Oxid ist es oxidationsbeständig, nicht aber phasenstabil, da ZrO_2 in Abhängigkeit der Temperatur drei unterschiedliche kristalline Modifikationen annimmt [85, 86]. Bei Raumtemperatur ist ZrO_2 monoklin, der zugleich thermodynamisch stabilen Modifikation, die mit steigender Temperatur erst in die tetragonale ($1170 - 2370^\circ\text{C}$) und anschließend in die kubische Struktur ($2370 - 2680^\circ\text{C}$) umwandelt. In der kubischen Modifikation besitzt ZrO_2 eine Fluorit-Struktur [86]. Die Phasenumwandlungen sind reversibel und finden beim Abkühlen bei niedrigeren Temperaturen als beim Aufheizen statt. So ist zum Beispiel der tetragonale zu monokline Phasenübergang etwa 200°C niedriger als beim Aufheizen.

Zirkonium bzw. ZrO_2 werden aus den natürlichen Mineralien Zirkon (ZrSiO_4) oder Baddeleyit (ZrO_2) gewonnen [86]. Das bedeutendere Erz von beiden ist Zirkon, das eines der am häufigsten vorkommenden Mineralien in der Erdkruste ist. In Edelsteinqualität findet es sich beispielsweise in Australien und besteht dann im Wesentlichen aus 66,5 wt% SiO_2 , 31,9 wt% ZrO_2 und 1,5 wt% HfO_2 . Die Zusammensetzung zeigt, dass Hafnium als natürliches Begleitelement von Zirkonium zu finden ist [87]. Der höheren natürlichen Häufigkeit von Zirkonium entsprechend sind Zirkonium-basierte Substanzen deutlich preisgünstiger als vergleichbare Hafnium-basierte Substanzen. In dieser Arbeit wird daher eine Modifizierung der ternären Systeme mit ZrO_2 angestrebt, wenngleich das monokline Hafniumdioxid bis etwa 1700°C um einige hundert Grad phasenstabiler ist [88].

Kritisch für reines ZrO_2 ist, dass die Phasenumwandlung von tetragonalem zu monoklinem ZrO_2 mit einer Volumenzunahme von etwa 3 – 5 % verbunden ist [86]. Durch den Phasenübergang entstehen innere Spannungen im Material, die sehr leicht Mikrorisse hervorrufen können. Als Folge verschlechtern sich mechanische Eigenschaften wie E-Modul und Festigkeit deutlich, wenngleich sich der Widerstand gegen katastrophales Versagen etwas erhöht [86]. Allerdings können die inneren Spannungen während des Phasenübergangs so hoch sein, dass das gesamte Bauteil versagt. Aus diesem Grund stellt Phasenstabilität ein entscheidendes Kriterium für Hochtemperaturanwendungen dar. Durch Zusatz von Metalloxiden, die Kationen mit einer niedrigeren Valenz als ZrO_2 besitzen (z.B. CaO , CeO_2 , Y_2O_3), kann die tetragonale Modifikation bis Raumtemperatur stabilisiert werden. Durch die Dotierung wird ZrO_2 daher phasenstabil und kann vielfältig verwendet werden. Technologisch sehr bedeutsam ist YSZ (YSZ: Yttria-Stabilized Zirconia bzw. Yttriumoxid-dotiertes ZrO_2) [85, 86].

Die Volumenzunahme, die mit dem Phasenübergang von der tetragonalen in die monokline Phase verbunden ist, wird technologisch genutzt, um mechanische Eigenschaften wie die Bruchzähigkeit und die Bruchfestigkeit ZrO_2 -basierter Keramiken zu verbessern. Bei dem als Umwandlungsverstärkung bezeichneten Effekt wird in tetragonal-stabilisiertem ZrO_2 durch eine Spannungsüberhöhung im

Spannungsfeld eines fortschreitenden Risses eine Phasenumwandlung in die stabile monokline Phase hervorgerufen, die aufgrund der damit verbundenen Volumenzunahme externe Spannungen abbaut, so dass ein weiteres Wachstum des Risses unterdrückt wird [86, 89, 90]. Makroskopisch äußert sich die Phasenumwandlungsverstärkung in einer erhöhten Bruchzähigkeit und -festigkeit ZrO_2 -basierter Keramiken. Beispiele hierfür sind PSZ (PSZ, partially stabilized zirconia), das gewöhnlich aus einer kubischen ZrO_2 -Matrix mit tetragonalen Einschlüssen besteht, und TZP (TZP, tetragonal zirconia polycrystals) mit seinen einphasigen Matrixkörnern tetragonaler Modifikation. Im Fall des TZP kennzeichnet eine Abkürzung meist den Stabilisator. Zum Beispiel steht Ce für Ceriumoxid- und Y für Yttriumoxid-stabilisiertes ZrO_2 . Die Zahl vor der Abkürzung gibt den Molanteil der Dotierung an [86]. Tetragonales ZrO_2 kann auch ohne Dotierung bis Raumtemperatur stabilisiert werden, wenn die kritische Partikelgröße unterschritten wird, die für reines ZrO_2 mit etwa 30 nm angegeben wird [91]. In den Polymer-abgeleiteten keramischen SiOC/MO_2 - und SiCN/HfO_2 -Nanokompositen ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) wird die $t \rightarrow m$ -Phasenumwandlung der oxidischen Phasen größtenteils durch die nanokristalline Partikelgröße sowie durch die Einbettung in die als starr anzusehenden ternären keramischen Matrizen verhindert [39, 60].

Aufgrund weiterer spezifischer Materialeigenschaften wird Zirkoniumdioxid für vielfältige technologische Anwendungen eingesetzt. Üblicherweise wird es zur Vermeidung der kritischen $t \rightarrow m$ Phasenumwandlung in der tetragonalen Modifikation stabilisiert. Zum einen wird ZrO_2 aufgrund seiner guten Sauerstoffionen-Leitfähigkeit als Feststoffelektrolyt verwendet, z.B. in Hochtemperaturbrennstoffzellen oder in Lambda-Sonden [85]. Zum anderen wird YSZ standardmäßig als Material für die oberste Schicht mehrlagiger TBCs (thermal barrier coatings) verwendet, als sogenanntes „Top Coat“, das sich in direktem Kontakt mit dem Gas- bzw. Verbrennungsraum befindet. Aufgrund seiner niedrigen Wärmeleitfähigkeit schützt ZrO_2 die metallischen Substrate vor starkem Wärmeeinfluss [10, 11]. Einen Oxidationsschutz bietet YSZ durch seine Sauerstoffionenleitfähigkeit aber nicht [85]. In dem mehrlagigen Aufbau wird daher zwischen der obersten Schicht und dem Substrat eine Verbindungsschicht (Bond Coat), üblicherweise eine metallische MCrAlX -Schicht ($M: \text{Ni}, \text{Co}$ und $X: \text{Y}$) eingesetzt, um an der Grenzfläche zum ZrO_2 -basierten Top Coat ausgehend von $\beta\text{-NiAl}$ Aluminiden eine Aluminiumoxid-basierte Schicht für den Oxidations- und Korrosionsschutz bei höheren Temperaturen zu bilden [13]. Als Verbindungsschicht verbessert sie zudem die Haftung zwischen dem metallischen Substrat und dem Top Coat. Die Verwendung ZrO_2 -basierter Schichtsysteme als EBCs oder TBCs ist die Grundlage dieser Arbeit, um das Potenzial keramischer SiOC/ZrO_2 - und SiCN/ZrO_2 -Nanokomposite als Material für keramische Schutzschichten auszuloten.

4. Experimentelle Durchführung

Die experimentelle Durchführung gliedert sich in drei Abschnitte. Im Ersten wird die Herstellung der verschiedenen keramischen Komposite beschrieben. Der zweite Abschnitt stellt die Analysemethoden vor, die zur Charakterisierung der synthetisierten Precursoren und der hergestellten Keramiken im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden. Im dritten Abschnitt sind die Prüfbedingungen zur Untersuchung des Materialverhaltens und der Materialeigenschaften der Komposite genannt.

4.1. Herstellung der Keramiken

Im Rahmen dieser Arbeit wurden hauptsächlich keramische Monolithe hergestellt. Die keramischen SiOC/ZrO₂- und SiCN/ZrO₂-Nanokomposite wurden aus Single-Source Precursoren abgeleitet, die über eine chemische Modifizierung kommerziell erhältlicher Polymere mit Zirkonium *n*-propoxid synthetisiert wurden. Die entsprechenden ternären Keramiken (SiOC oder SiCN) wurden abgesehen von der chemischen Modifizierung nach identischem Verfahren als Referenzmaterial hergestellt. Darüber hinaus wurden keramische SiOC/ZrO₂-Kompositschichten erzeugt.

Mahlvorgänge wurden stets an einer Planetenkugelmühle in Teflonbehältern durchgeführt, in welche die Pulver zusammen mit Zirkoniumdioxid-Mahlkugeln gegeben wurden. Die Pyrolysen wurden in Aluminiumoxid-GERO-Rohröfen (GERO Hochtemperaturöfen GmbH, Neuhausen) mit Aluminiumoxid-Schiffchen als Probenträger standardmäßig in Argonatmosphäre durchgeführt.

4.1.1. Herstellung keramischer Polysilazan-abgeleiteter SiCN- und SiCN/ZrO₂-Monolithe

Die Herstellung der ternären SiCN-Keramik erfolgte ausgehend von dem kommerziell erhältlichen Polysilazan HTT1800 (AZ-EM, Wiesbaden, Deutschland), das flüssig und luftempfindlich ist (Abbildung 5.3). Aus diesem Grund wurde das Polysilazan in inerter Atmosphäre (Ar) unter Verwendung der Schlenk-Technik verarbeitet. Das flüssige Polysilazan wurde bei 240°C drei Stunden thermisch vernetzt und anschließend zu einem grobkörnigen Pulver zerkleinert, das in einer Planetenkugelmühle (für 24 Stunden) gemahlen und anschließend zu einem feinen Pulver (< 63 µm) gesiebt wurde. Im nächsten Schritt wurde das Pulver in einer Pressmatrize mit 20 mm Durchmesser vorgepresst (64 MPa) und unter gleichbleibendem Druck zu einem weißen Grünkörper-Scheibchen (Dicke: 2,5 – 3,5 mm) bei 200°C warmgepresst (Warmpresse Typ 123, Dr. Collin GmbH, Ebersberg, Deutschland). Zum Abschluß wurden die weißen Grünkörper in Argonatmosphäre bei 1100°C 3 h gemäß dem Temperaturprogramm in Tabelle 4.1 zu schwarzen SiCN-Keramiken pyrolysiert. Die keramischen Scheibchen hatten einen Durchmesser von etwa 14 mm und eine Dicke von 2,2 – 3 mm.

Zur Synthese der SiZrCNO-Precursoren, aus denen die keramischen SiCN/ZrO₂-Nanokomposite abgeleitet wurden, wurde das Polysilazan HTT1800 mit Zirkonium(IV) *n*-propoxid (Zr(OⁿPr)₄) modifiziert, das eine luft- und sehr feuchtigkeitsempfindliche metallorganische Substanz ist [92]. Die Modifikation mit Zr(OⁿPr)₄ erfolgte unter Zuhilfenahme der Schlenk-Technik. Es wurden zwei Modifizierungsgehalte gewählt: **SiZrCNO1**: 30 wt% Zr(OⁿPr)₄; **SiZrCNO2**: 50 wt% Zr(OⁿPr)₄.

Das Polysilazan wurde in getrocknetem Toluol (20 ml) vorgelegt und anschließend mit einer 40 wt% Zirkonium *n*-propoxid Lösung in Toluol modifiziert. Die Zr(OⁿPr)₄-Lösung wurde bei Raumtemperatur tropfenweise zugegeben, um eine homogene Reaktion zu erzielen. Hergestellt wurde die 40 wt% Zr(OⁿPr)₄-Lösung aus kommerziell erhältlichem 70 wt% Zr(OⁿPr)₄ in 1-Propanol (Sigma-Aldrich, München, Deutschland). Vor der vollständigen Lösung des gelben gel-artigen Zr(OⁿPr)₄ in Toluol wurde das Lösungsmittel 1-Propanol unter Vakuum (Schlenk-Linie) bei 40°C entfernt. Die nachfolgenden Schritte (Vernetzung, Pulverpräparation, Warmpressen und Pyrolyse) zur Herstellung der keramischen SiCN/ZrO₂-Nanokomposite waren denen der ternären SiCN-Keramik identisch.

Tabelle 4.1: Pyrolyseprogramm der SiCN- und SiZrCNO- sowie der SiOC- und SiZrCO-Precursoren.

Precursor	Form	Starttemperatur	Zieltemperatur	Rate / °C h ⁻¹	Haltezeit / h
SiCN/ SiZrCNO	Grünkörper	20°C	1100°C	100	3
		1100°C	700°C	100	/
SiOC/ SiZrCO	Pulver	20°C	900 °C	100	2
		900°C	700°C	100	/

4.1.2. Herstellung keramischer Polysiloxan-abgeleiteter SiOC- und SiOC/ZrO₂-Monolithe

Für die Herstellung der ternären SiOC-Keramik wurde in dieser Arbeit das kommerziell erhältliche Polymethylsilsesquioxan (PMS) Belsil® PMS MK Pulver (Wacker GmbH, Burghausen, Deutschland) verwendet, bei dem es sich um ein weißes pulvriges Polymer handelt. In inerter Atmosphäre (Ar) wurde das PMS bei 900°C (2 h) zu SiOC-Pulver pyrolysiert (Tabelle 4.1), anschließend gemahlen (180 U min⁻¹, ca. 2 h) und zu einem feinen Pulver gesiebt (Maschenweite des Siebs < 32 µm). Zu einer Keramik wurden die pyrolysierten Pulver druck-assistiert verdichtet. Der Heißpressvorgang ist im Detail weiter unten beschrieben.

Die SiZrOC-Precursoren, aus denen die keramischen SiOC/ZrO₂-Nanokomposite hergestellt wurden, wurden durch eine chemische Modifizierung des PMS mit Zirkonium *n*-propoxid synthetisiert. Zwei Modifizierungsgehalte wurden gewählt: **SiZrCO1**: 30 wt% Zr(OⁿPr)₄, **SiZrCNO2**: 50 wt% Zr(OⁿPr)₄.

Zur Modifikation wurde das PMS in trockenem 1-Propanol (20 g MK-Pulver in 60 ml) vorgelegt und über ein Kältebad mit Trockeneis auf etwa – 60 bis - 70°C gekühlt. Anschließend wurde Zirkonium *n*-

propoxid unter permanentem Rühren zugetropft, das in 1-Propanol gelöst war. Zuvor war die ursprüngliche Konzentration von 70 wt% Zirconium *n*-propoxid durch die Zugabe von 50 ml 1-Propanol stark verdünnt worden. Durch die Kühlung, das permanente Rühren und die tropfenweise Zugabe des Alkoxids konnte die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich reduziert werden, um eine bessere Homogenisierung zu erzielen. Nach zwölf Stunden Rühren wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und ein weißer pulveriger Precursor erhalten. Darüber hinaus wurde basierend auf der Zusammensetzung des SiZrCO₂-Precursors ein **SiZrTiOC**-Precursor synthetisiert, bei dem 10 mol% Zr(O^{*n*}Pr)₄ durch Titanium(IV) propoxid (98%, Sigma-Aldrich, München) ersetzt wurden. Ansonsten wurde die Synthese auf die gleiche Weise wie für die SiZrOC-Precursoren durchgeführt. Der SiZrTiOC-Precursor wurde zu einem weißen Pulver getrocknet.

Nach einem Mahlprozess (160 U min⁻¹, ca. 1 h) wurden die pulverigen Precursoren bei 900°C für zwei Stunden in inerter Atmosphäre (Ar) zu keramische Pulver pyrolysiert, die anschließend fein gemahlen (180 U min⁻¹, 2 h) und gesiebt wurden (Maschenweite des Siebs < 32 µm).

Nachfolgend wurden die feinen keramischen Pulver in Argonatmosphäre (1 bar) bei bis zu 1600°C zu dichten Monolithen druck-assistiert mit einer Heißpresse (KCE HPW150/200-2200-100-LA, FCT Systeme GmbH, Rauenstein, Deutschland; ehemals KCE Sondermaschinen GmbH, Rödental) verdichtet. Beim Heißpressen wurde uniaxial eine Last über Anwendung von Graphitpresswerkzeug aufgebracht und die Heizwärme indirekt über Wärmestrahlung und Konvektion von einem rohrförmigen Graphitwiderstandsheizgerä zugeföhrt. Die Stirnflächen der Graphitstempel sowie die Innenseite der Graphitpressmatrize (Durchmesser: 11 oder 21 mm) wurden mit Graphitfolie abgedeckt bzw. ummantelt, um einen Einfluss der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Probenmaterial und Graphitpresswerkzeug zu minimieren.

Die keramischen SiOC- und SiZrOC-Pulver wurden zunächst mit ca. 50 MPa (10 mm) kalt vorgepresst. Die Last wurde über die gesamte Heizphase konstant gehalten, die in Tabelle 4.2 aufgeföhrt ist und maximal 1600°C erreichte. Beim Abkühlen wurde unterhalb von 1000°C entlastet. Unter Verwendung der Pressmatrize mit Durchmesser von 20 mm wurde mit 16 MPa kalt vorgepresst und der Druck beim Erreichen der Heißpresstemperatur von 1600°C auf 30 MPa erhöht. Die hergestellten kreisförmigen Pellets besaßen eine Dicke von etwa 2,5 – 4 mm. Nach dem Heipressvorgang wurden die Probenoberflächen geschliffen, um Rückstände der Graphitfolie zu entfernen. Meist wurden quaderförmige Stäbchen aus den Pellets herausgeschnitten, die anschließend planparallel geschliffen wurden. Anhand der einfachen Geometrie konnte die Oberfläche der Stäbchen präzise mit einer Schieblehre oder mit einer Mikrometerschraube bestimmt werden.

Tabelle 4.2: Heißpressprogramm zur Herstellung der keramischen SiOC- und SiOC/ZrO₂-Monolithe.

Starttemperatur	Zieltemperatur	Rate / °C min ⁻¹	Haltezeit / min
20 °C	1100 °C	20	/
1100 °C	1400 °C	15	30
1400 °C	1600 °C	10	30
1600 °C	20 °C	20	/

Im Rahmen eines DAAD-Austausches wurden die pyrolysierten SiOC- und SiZrOC-Pulver (ca. 45 g) an der slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava (Hot-press Elatec, Wilmington, MA, USA) zu keramischen Platten (ca. 62·62·5 mm³) heißgepresst. Die inneren Wänden der Graphitmatrize sowie die Stirnseiten der Stempel wurden mit hexagonalem Bornitrid-Spray eingesprüht. Zwischen die Stempel und dem Probenpulver wurde ein 0,7 mm dickes Graphitpapier eingelegt, um eine Anhaftung des Bornitridsprays an die Proben zu verhindern. Die Pulver wurden uniaxial bei Raumtemperatur mit einem Druck von 1,5 MPa vorgepresst und anschließend in inerter Argonatmosphäre unter einem Druck von 30 MPa unter Verwendung des Heizprogramms in Tabelle 4.2 heißgepresst. Die hergestellten keramischen Platten wurden zu quaderförmigen Stäbchen (30·4·3 mm³) mit Diamanttrennscheiben zugeschnitten und anschließend die Oberflächen mit Diamantscheiben (mit Diamanten < 46 µm) planparallel und fein geschliffen (Abbildung 4.1).

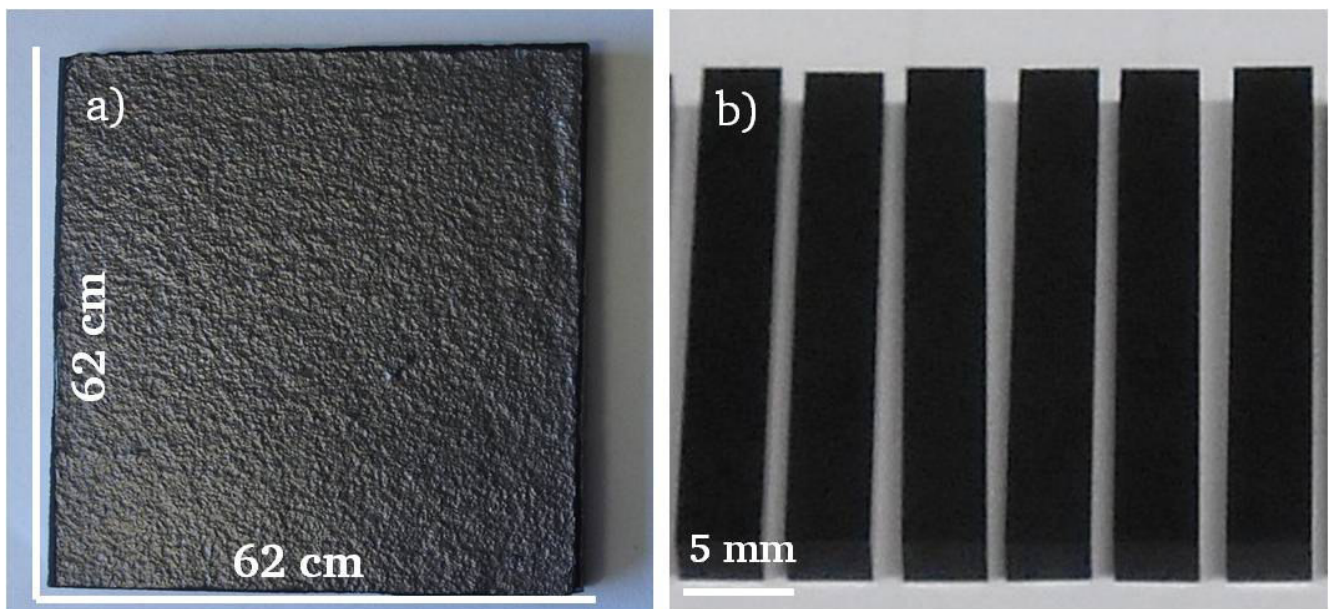


Abbildung 4.1: Keramischer SiOC/ZrO₂-Nanokomposit SiZrOC1 nach dem Heißpressen (a) als Platte sowie (b) in Form zugeschnittener und geschliffener keramischer Stäbchen.

4.1.3. Herstellung keramischer $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ - oder $\text{SiC}/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite

Während der Auslagerungen bei 1600°C entstanden aus den SiCN/ZrO_2 -Nanokomposite in Stickstoffatmosphäre $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ und in Argonatmosphäre $\text{SiC}/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite ($0 \leq x \leq 1$), die zu feinen keramischen Pulver gemahlen und gemörsert wurden. Die keramischen Kompositpulver wurden unter Vakuum (ca. 1 mbar Ar) zu Scheibchen heißgepresst (Durchmesser: 10 mm, Einwaage für einen Pressvorgang: ca. 0,5 – 0,6 g). Die Graphitstempel und die Innenseite der Graphitmatrize wurden mit Graphitfolie abgedeckt bzw. ausgekleidet. Für die $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite wurde Argon, für die $\text{SiC}/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite Stickstoff als Spülgas verwendet.

Den $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Kompositen wurde eine 5 wt% Sinteradditivmischung zugegeben, die aus Y_2O_3 (40 wt%) und MgAl_2O_4 (60 wt%) bestand, um während des Heißpressens eine Verdichtung über eine flüssige Phase („Flüssigphasensintern“) zu erzielen [44, 45]. Im Fall der $\text{SiC}/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite wurde auf Sinteradditive verzichtet. Die Pulvergemische wurden zur Homogenisierung gemörsert. Vor der Heizphase (Tabelle 4.3) wurden die Pulver mit ca. 50 MPa kalt vorgepresst. Maximal wurde auf 1750°C bzw. auf 1770°C für die $\text{SiC}/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ bzw. für die $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite geheizt. Beim Erreichen der Maximaltemperatur wurde der Druck auf 80 MPa erhöht, der über die gesamte Haltezeit aufrecht erhalten wurde. Bis etwa 1000°C wurde unter Druck, anschließend drucklos abgekühlt.

Tabelle 4.3: Heißpress-Temperaturprogramm der keramischen $\text{SiC}/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ oder $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite.

Komposit	Starttemperatur	Zieltemperatur	Rate / °C min ⁻¹	Haltezeit / min
	20 °C	1000°C	20	/
	1000 °C	1500°C	15	/
	1500 °C		10	/
$\text{SiC}/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$		1750°C		120
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$		1770°C	10	90
	1750/1770 °C	20 °C	20	/

4.1.4. Herstellung Polysiloxan-abgeleiteter keramischer SiOC- und SiOC/ZrO₂-Schichten

Polysiloxan-abgeleitete keramische Schichten wurden aus Lösungen hergestellt, die mittels bekannter polymerer Beschichtungstechniken aufgebracht werden konnten, d.h. mittels Tauch- oder Rotationsbeschichtung (bzw. mittels Dip- oder Spin Coating). Die polymeren Schichten wurden thermisch vernetzt und anschließend über eine Pyrolyse in keramische Schichten überführt. Als Substrate wurden Silicium-Wafer mit einer quadratischen Grundfläche (10·10 oder 20·20 mm²) verwendet. Vor der Beschichtung wurden die Silicium-Wafer mit Aceton in einem Ultraschallbad gereinigt und die Substratoberflächen mit dem Plasma eines CH_4/O_2 -Gemisches geätzt, um eine bessere Haftung der Schichten zu erzielen. Im Fall der PMS-abgeleiteten SiOC-Schicht wurde die

Beschichtungslösung hergestellt, indem 2 g PMS (MK-Pulver, 50 Vol%) in 1,75 ml Acetylaceton (50 Vol%) gelöst wurden. Der Lösung wurde ca. 1 wt% (2,5 mg) Zirkonium(IV) acetylacetonat ($\text{Zr}(\text{acac})_2$) als Vernetzungsmittel zugegeben. Für die Beschichtungslösungen der keramischen SiOC/ ZrO_2 -Schichten wurde zunächst das PMS und das $\text{Zr}(\text{acac})_2$ in Acetylaceton (65 Vol%) gelöst, bevor das nanokristalline ZrO_2 -Pulver den Lösungen zugegeben wurde. Nach Herstellerangaben ist die Partikelgröße des nanokristallinen ZrO_2 -Pulvers (Sigma Aldrich, München, Deutschland) unter 100 nm. Der Füllstoffgehalt des ZrO_2 -Pulvers in den Mischungen wurde mit 20, 30 und 40 Vol% mit Bezug auf das PMS gewählt (Tabelle 4.4), wobei der Anteil des Lösungsmittels Acetylaceton in den Lösungen (65 Vol%) konstant gelassen wurde. Mit den Dichten des PMS MK ($1,17 \text{ g cm}^{-3}$, Datenblatt des Herstellers [93]) und des nanokristallinen ZrO_2 -Pulvers ($5,89 \text{ g cm}^{-3}$, Datenblatt des Herstellers [94]) wurden die Volumen- in Gewichtsverhältnisse umgerechnet und eingewogen (Tabelle 4.4). Die Lösungen wurden vor der Beschichtung mit einer Ultraschallspitze 20 min. homogenisiert.

Tabelle 4.4: Zusammensetzung der SiOC/ ZrO_2 -Beschichtungslösungen.

Precursor	PMS / Vol%	ZrO_2 / Vol%	PMS /wt%	ZrO_2 /wt%
20ZrO2PMS	80	20	44,3	55,7
30ZrO2PMS	70	30	31,7	68,3
40ZrO2PMS	60	40	23,0	77,0

Beim Dip-coating wurde die Rückseite des Substrats auf Tesafilm aufgeklebt, anschließend das Substrat manuell für 60 Sekunden vollständig in die Beschichtungslösung eingetaucht und anschließend anhand des Tesa-Films wieder gleichmäßig herausgezogen. Auf der Substratoberfläche blieb ein dünner Flüssigkeitsfilm zurück. Für die Prozessierung dünner Schichten erwies sich das Spin-Coating als geeignete Methode. Dabei wurde eine bestimmte Lösungsmenge ($150 \mu\text{l}$ für $10 \cdot 10 \text{ mm}^2$ oder $250 \mu\text{l}$ für $20 \cdot 20 \text{ mm}^2$) mittig auf dem Substrat aufgebracht und anschließend das Substrat mit dem Spin-Coater (Delta 10 von BLE Laboratory Equipment GmbH) so rotiert, dass die Rotationsachse senkrecht zur Substratoberfläche stand. Während der Rotation wurde das Substrat durch ein Vakuum auf dem Drehteller festgehalten. Als Rotationsgeschwindigkeiten wurden 1000, 2000, 3000 und 4000 U min^{-1} gewählt, auf die jeweils innerhalb von 2 s von 1000 U min^{-1} beschleunigt wurde, mit der bereits 10 s lang vorrotiert wurde. Die Endrotationsgeschwindigkeit wurde stets 10 s lang gehalten. Durch die Zentrifugalkraft wurde die Lösung nach außen getrieben und überschüssige Lösung von den Substraten geschleudert.

Nach der Beschichtung wurden die polymeren Schichten getrocknet, bei 250°C (Heizrate 75°C h^{-1} , 2 h) an Luft vernetzt und im finalen Schritt in Argonatmosphäre 2 h bei 800°C pyrolysiert (Heizrate: 75°C h^{-1}). Mit 75°C h^{-1} wurde bis 600°C kontrolliert, anschließend unkontrolliert abgekühlt.

4.2. Analytische Methoden

Zur Charakterisierung der Zirkonium(IV) *n*-propoxid-modifizierten Precursoren fanden verschiedene spektroskopische Methoden Einsatz. Die Polymer-Keramik-Umwandlung wurde mittels Thermogravimetrie gekoppelt mit FTIR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht. Die Zusammensetzungen der Keramiken wurden mit Röntgendiffraktometrie, Ramanspektroskopie und Elementaranalyse sowie die Mikrostruktur mittels Elektronenmikroskopie (REM, TEM) untersucht. Die verschiedenen analytischen Methoden sind im Detail nachfolgend beschrieben.

4.2.1. Infrarotspektroskopie

Die FT-IR-Spektroskopie (FT-IR, Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie) wurde zur Untersuchung der Reaktion der Polymere mit dem Zirkonium(IV) *n*-propoxid eingesetzt. Die Messungen wurden an dem Spektrometer Varian 670-IR in einem Bereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} mit einem Auflösungsvermögen von 2 cm^{-1} durchgeführt. Ein Spektrum stellt üblicherweise den Mittelwert von 32 Aufnahmen dar. Das Polysilazan sowie die modifizierten Precursoren wurden in abgeschwächter Totalreflexion mit Hilfe einer Diamant-ATR Einheit gemessen. Für die PMS-basierten Precursoren (SiOC, SiZrOC) wurden Kaliumbromid-Pellets präpariert, die im Transmissionsmodus gemessen wurden. Das Kaliumbromid wurde zuvor im Trockenschrank bei 80°C getrocknet.

4.2.2. Ramanspektroskopie

Ramanspektren wurden in einem Bereich von 50 bis 4000 cm^{-1} mit dem Mikro-Raman Spektrometer HR800 (Horiba Jobin Yvon, Bensheim, Deutschland) unter Verwendung eines Argon-Lasers aufgenommen. Als Anregungswellenlänge war 488 nm (blau), 514,5 nm (grün) und 633 nm (rot) möglich, wobei sie so gewählt wurde, dass der Fluoreszenzuntergrund am geringsten war.

4.2.3. NMR-Spektroskopie

Das Polysilazan und die $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Pr})_4$ -modifizierten Precursoren sind flüssig. Aus diesem Grund konnte die chemische Umgebung der ^1H , ^{13}C und ^{29}Si Kerne mittels NMR-Spektroskopie (NMR, nuclear magnetic resonance) charakterisiert werden. Die Messungen wurden an einem 500 MHz NMR-Spektrometer DRX500 (Bruker) durchgeführt. Aufgrund der Luftempfindlichkeit des Polysilazans und des Zirkonium(IV) *n*-propoxids wurden die NMR-Proben unter Schutzgas präpariert. Die zu untersuchende Substanz wurde in einem NMR-Röhrchen (etwa 0,1 – 0,2 ml) vorgelegt und anschließend mit deuteriertem Lösungsmittel auf etwa 0,6 ml aufgefüllt. Als Lösungsmittel wurde deuteriertes Benzol-

D6 oder Toluol-D8 verwendet. Die Auswertung und Analyse der NMR-Spektren erfolgte mit der Software MestReNova (Version 6.2.1; Mestrelab Research S.L).

Zur Mikrostrukturanalyse des heißgepressten Siliciumoxycarbids und des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits (SiZrOC1) wurden MAS-NMR Messungen (MAS, magic angle spinning) durchgeführt. Die Messungen wurden an einem 400 MHz Spektrometer Bruker AVANCE II (mit einem 4 mm Doppelresonanz-Probenkopf) bei Raumtemperatur mit einer Rotationsfrequenz von 10 kHz durchgeführt.

4.2.4. Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie wurde zur Phasenanalyse von kristallinen Proben eingesetzt. Die XRD-Messungen (XRD, x-ray diffraction) wurden hauptsächlich als Pulverdiffraktometrie an einem Stadi P Diffrakometer (STOE, Darmstadt, Deutschland) in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Hierzu wurden die Proben zu einem feinen Pulver gemörsert und mit Isoamylacetat zwischen zwei röntgenamorphen Polyacetat-Folien fixiert, die später in einem Probenträger zentriert wurden. Die Messungen wurden mit Röntgenstrahlung der Wellenlänge Mo-K_{α1} (K_{α1} (Mo) = 0,70926 Å) oder mit Cu-K_{α1} (K_{α1} (Cu) = 1,5406 Å) durchgeführt, die mittels eines gekrümmten (111)-Germanium-Einkristalls monochromatisiert wurde. Als Detektoren wurden ein linearer PSD- (für Mo-Strahlung) oder ein gekrümmter Detektor (für Cu-Strahlung) eingesetzt. Kristalline Proben wurden über eine Mikrometerschraube im Strahlengang zentriert. Kenngrößen der instrumentellen Verbreiterung für Rietveld-Verfeinerungen wurden durch regelmäßiges Messen eines kubischen (111)-Silicium-Standards (PDF-Nummer: 27-1402) erhalten.

An kompakten Probenkörpern wurden Röntgendiffraktometrie-Messungen in Reflexionsgeometrie nach der Bragg-Brentano-Geometrie unter Verwendung des Bruker D8 ADVANCE durchgeführt. Hierbei wurde mit beiden Kupferwellenlängen (Cu-K_{α1} = 1,54060 Å, Cu-K_{α2} = 1,54439 Å) gemessen. Als Detektor fand ein Szintillationszähler Einsatz. Standard zur Überprüfung der Reflexlagen war LaB₆. Für eine Rietveld-Verfeinerung wird basierend auf einem gemessenen Röntgendiffraktogramm ein Anfangsmodell entworfen, bei dem die strukturellen und instrumentellen Parameter mit Hilfe der Software FullProf Suite 1.10 (Version Okt. 2009) so verfeinert werden, dass das Modell möglichst den gemessenen Vorgaben entspricht [95]. Zur Beschreibung der Reflexprofile wurde eine Pseudo-Voigt-Funktion (d.h. FullProf 7) verwendet, die eine Linearkombination der Gauß- und Lorenz-Funktion darstellt [96]. Mit den Verfeinerungen wird die kristalline Phasenzusammensetzung und teilweise die Kristallitgröße bestimmt. Im Fall der keramischen Si₃N₄/ZrC_xN_{1-x}- und SiC/ZrC_xN_{1-x}-Komposite ergibt sich die ZrC_xN_{1-x}-Zusammensetzung über den verfeinerten Gitterparameter nach der Vegard'schen Mischungsregel.

4.2.5. Thermogravimetrie

Zur Charakterisierung der Polymer-Keramik-Umwandlung wurden thermogravimetrische Analysen (TGA) mit einem thermischen Analysator (STA, 449C Jupiter, Netzsch Gerätebau GmbH, Selb) durchgeführt, der mit *in-situ* Massenspektrometrie (MS) und FT-IR Messungen gekoppelt war. Anhand einer TGA können die Zersetzungsstufen eines Polymers in Abhängigkeit der Temperatur identifiziert werden. Die Messungen wurden unter einem fließenden Argonstrom und einer Heizrate von $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ bis zur Höchsttemperatur 1450°C vollzogen. Die Fragmente der Zersetzungsgase wurden mit einem (*in-situ* gekoppelten) Quadropol Massenspektrometer (QMS 403C Aëolos, Netsch, Selb) analysiert, um auf mögliche Zersetzungsprozesse schließen zu können. Parallel wurden *in-situ* FT-IR-Messungen (Tensor 27, Bruker) gemacht, um zusätzliche Informationen über die Zersetzungsgase zu erhalten. Die TGA-Messungen wurden für das Polysilazan HTT1800 und für den SiZrCNO1-Precursor durchgeführt.

4.2.6. Elementaranalyse

Der Gehalt der Keramiken an Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff wurde elementaranalytisch durch Heißgasextraktion bestimmt. Üblicherweise ist der angegebene Wert der Mittelwert von vier Messungen zur Verbesserung der Statistik. Die Bestimmung für den Kohlenstoffgehalt erfolgte an dem LECO C-200. Die pulvrigen Proben wurden zusammen mit Eisenspänen und mit Wolframgranulat (LECO) in einem Korund-Tiegel eingewogen. Anschließend wurden die Proben in Sauerstoff auf etwa 2000°C erhitzt, so dass der Kohlenstoff der Proben zu CO oder CO_2 oxidiert wurde. Das Gasgemisch wurde nachfolgend über einen CuO-Katalysator für die Oxidation von CO zu CO_2 geleitet, um den gesamten Kohlenstoff in Form von CO_2 quantitativ gemäß dem Lambert-Beer-Gesetz erfassen zu können. Die quantitative Detektion erfolgte infrarotspektroskopisch unter Verwendung von Siliciumcarbid (LECO) als Standardmaterial.

Der Stickstoff- und Sauerstoffgehalt der Keramiken wurden mit dem LECO TC-436 Tester bestimmt. Hierzu wurden die Proben in eine Zinnkapsel eingewogen. Anschließend wurden die Proben in einem Graphit-Tiegel in Helium-Atmosphäre bei ca. 2700°C aufgeschlossen. Mit dem Sauerstoff oxidierte der Graphit zu einem Gemisch aus CO und CO_2 , das wiederum durch einen CuO-Katalysator vollständig zu CO_2 oxidiert wurde, um es quantitativ zu erfassen. Stickstoff wurde dagegen beim Aufschluss in elementarer Form freigesetzt und zudem mittels FT-IR identifiziert. Standards waren Stähle mit bekanntem Stickstoff- und Sauerstoffgehalt.

Die Bestimmung des Silicium- und Zirkoniumgehalts wurde von dem Mikroanalytischen Labor Pascher (An der Pulvermühle 1, 53424 Remagen, Deutschland) durch ICP-AES (inductively coupled plasma - atomic emission spectroscopy) Messungen nach erfolgten Schmelzaufschlüssen mittels einer Doppelbestimmung durchgeführt.

4.2.7. Elektronenmikroskopie

Die Mikrostruktur der Keramiken wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM XL 30 FEG, Philips, Niederlande) untersucht. Zur REM-Präparation wurden die Proben mit einer doppelseitig klebenden Kohlenstoffolie auf Aluminium-Probetellern befestigt. Um Aufladungseffekte gering oder nicht-leitfähiger Proben (bzw. der Keramiken) zu vermeiden, wurden die Proben kurzzeitig mit Gold besputtert (30 sec. mit 40 mA). Das REM konnte im SE-Modus (SE, Sekundär-Elektronen) oder im BSE-Modus (BSE, back-scattered electrons bzw. Rückstreuелеktronen) betrieben werden und die Beschleunigungsspannung konnte zwischen 5 kV und 30 kV variiert werden. Mittels EDX (EDX, energetic dispersive x-ray) wurde die lokale elementare Zusammensetzung bestimmt.

Zur Präparation von Querschliffen für REM-Untersuchungen wurden die keramischen Proben entweder gebrochen oder mittels einer Diamantdrahtsäge durchtrennt. Die Bruch- oder Schnittflächen wurden mit Siliciumcarbid-Schleifpapier geschliffen, wobei ausgehend von grobkörnigem Schleifpapier die Körnung des Schleifpapiers schrittweise bis zu der Körnung 4000 immer feiner wurde. Die Querschliffe kristalliner $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ -Komposite wurden zusätzlich selektiv mit einem CF_4/O_2 -Plasma geätzt (Polaron PT7100, Quorum Technologies Ltd., Ashford, England), um für die REM-Untersuchungen ein Tiefenkontrast zwischen den kristallinen Si_3N_4 -Körnern und dem restlichen Gefüge ($\text{ZrN}_{1-x}\text{C}_x$ -Partikel, amorphe Korngrenze) zu erzeugen.

TEM-Untersuchungen wurden im Rahmen einer Kooperation innerhalb eines gemeinsamen DFG-Projekts von Prof. Kleebe und seinen Mitarbeitern vorbereitet und durchgeführt. Zur Probenpräparation wurden die Keramiken so dünn geschnitten, dass mit dem Ultraschallbohrer ein Probenstück entnommen werden konnte. Anschließend wurden die Proben geschliffen und mit Argon-Ionen gedünnt. Aufladungseffekte wurden durch eine Beschichtung der Proben mit Kohlenstoff vermieden. Die Aufnahmen wurden an einem Quanta 200 FEG der Firma FEI mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt.

4.3. Eigenschaftsuntersuchungen

Die SiCN- und SiOC-basierten Keramiken wurden hinsichtlich ihrer thermischen Hochtemperaturstabilität charakterisiert. Zudem wurden thermomechanische Eigenschaften (E-Modul, thermischer Ausdehnungskoeffizient und Hochtemperatur-Druckkriechverhalten) sowie das Materialverhalten in chemisch rauen Umgebungen (hydrothermale Korrosions- und Oxidationsverhalten) für die SiOC-basierten Keramiken untersucht. Von den hergestellten $\text{SiC}/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ - und $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Kompositen wurden mechanische Eigenschaften und die elektrische Leitfähigkeit bestimmt. Im Folgenden sind die Bedingungen der Materialuntersuchungen beschrieben.

Die archimedische Dichte und die offene Porosität wurden mit Hilfe der archimedischen Dichtemessung an monolithischen Proben bestimmt. Hierzu wurden die Proben etwa 60 min. deionisiertem kochendem Wasser ausgesetzt, um offene Poren mit Wasser zu füllen. Nach Bestimmung der Probenmasse in Wasser (m_w) und der Feuchtmasse (m_f), d.h. die Masse, bei der die Poren noch mit Wasser gefüllt sind, wurden die Proben mindestens eine Stunde bei 80°C getrocknet, um abschließend noch die Trockenmasse (m_t) zu bestimmen. Die archimedische Dichte ρ_{arch} wird um die Dichte des Wassers korrigiert, die temperaturabhängig ist, weshalb die Wassertemperatur gemessen wurde (Gleichung 4.1). Die offene Porosität P_{op} ergibt sich nach Gleichung 4.2.

$$\rho_{arch} = \frac{m_t}{m_t - m_w} \cdot \rho_{H_2O} \quad (4.1)$$

$$P_{op} (\%) = \frac{m_f - m_t}{m_f - m_w} \cdot 100 \quad (4.2)$$

4.3.1. Hochtemperaturstabilität

Die Hochtemperaturstabilität der keramischen Nanokomposite wurde durch Auslagerungsversuche (5 h) in einem Graphitwiderstandsheizofen Astro (Thermal Technology LLC; Modell-Nr.: 1000-4560-FP20, Santa Rosa, USA) untersucht. Als Probenträger dienten SiC-Schiffchen. Die Proben wurden vor und nach der Auslagerung gewogen, um eine Massenänderung erfassen zu können. Exemplarisch ist das Temperaturprogramm einer Auslagerung für 1600°C in Tabelle 4.5 angegeben, wobei unabhängig von der Zieltemperatur (1300 – 1600°C) die gleichen Heiz- und Abkühlraten gewählt wurden.

Die heißgepressten SiOC- und SiZrOC-Keramiken wurden in Argonatmosphäre bei 1400°C, 1500°C und 1600°C ausgelagert. An den pyrolysierten SiCN- und SiZrCNO-Keramiken wurde die Hochtemperaturstabilität in Argonatmosphäre bei 1300°C, 1400°C und 1600°C sowie bei 1400°C und 1600°C in Stickstoffatmosphäre bestimmt.

Tabelle 4.5: Auslagerungsprogramm zur Untersuchung der Hochtemperaturstabilität der SiCN-, SiCN/ZrO₂-, SiOC- und SiCN/ZrO₂-basierten Keramiken.

Starttemperatur	Zieltemperatur	Rate / °C h ⁻¹	Haltezeit / h
20°C	1100°C	600	/
1100°C	1300 - 1600°C	300	5
1300 - 1600°C	1100°C	300	/
1100°C	20°C	600	/

4.3.2. (Thermo)mechanische Eigenschaften

Die (thermo)mechanischen Eigenschaften und das Materialverhalten der SiOC-basierten Keramiken in aggressiven Umgebungen wurden an quaderförmigen Stäbchen mit planparallelen Flächen untersucht. Dadurch konnten die Probenoberflächen der Stäbchen einfach und präzise mit einer Schieblehre bestimmt werden. Zuvor waren die quaderförmigen Stäbchen mit einer Diamantscheibe der Korngröße $46\text{ }\mu\text{m}$ geschliffen worden.

4.3.2.1. E-Modul

Der E-Modul wurde an stäbchenförmigen Proben mit der zerstörungsfreien Impulserregungsmethode nach der amerikanischen Norm ASTM C 1259 bestimmt. Ein mechanischer Impuls wurde durch Anschlagen der Proben mittig mit einem kleinen Hämmerchen erzeugt, der ein akustisches Schwingungsspektrum in den Stäbchen hervorrief. Dieses wurde mit einem Mikrophon aufgenommen. Ein akustischer Schwingungsdetektor (Grindo Sonic, USA) ermittelte aus dem Schwingungsspektrum die Grundfrequenz der ersten harmonischen Schwingung f_g . Der E-Modul einer quaderförmigen Probe (Probenlänge L , -breite B , -höhe H) berechnet sich nach Gleichung 4.3 [97].

$$E[\text{GPa}] = \frac{0,9465}{10^9} \cdot \frac{m(\text{kg}) \cdot (f_g(\text{Hz}))^2}{B(\text{mm})} \cdot \left(\frac{L(\text{mm})}{H(\text{mm})} \right)^3 \cdot Y \quad (4.3)$$

Für alle gemessenen Proben war das Verhältnis von Länge zu Höhe der Stäbchen kleiner als 20 ($L/H \leq 20$). In diesem Fall errechnet sich der Geometriefaktor Y nach Gleichung 4.4 unter Berücksichtigung der Poisson-Zahl ν , die nach Moysan et al. für Siliciumoxycarbid 0,11 beträgt [98].

$$Y_{\frac{L}{H} \leq 20} = 1 + 6,586 \cdot (1 + 0,2032\nu + 2,173\nu^2) \cdot \left(\frac{H}{L} \right)^2 - 0,868 \cdot \left(\frac{H}{L} \right)^4 - \left(\frac{8,34 \cdot (1 + 0,2032\nu + 2,173\nu^2) \cdot \left(\frac{H}{L} \right)^4}{1 + 6,338 \cdot (1 + 0,1408\nu + 1,536\nu^2) \cdot \left(\frac{H}{L} \right)^2} \right) \quad (4.4)$$

Darüber hinaus wurde die Temperaturabhängigkeit des E-Moduls anhand des Schwingungsverhaltens untersucht, das durch einen mechanischen Impuls hervorgerufen und über einen Resonanzfrequenz- und Dämpfungsanalysator (IMCE nv, Genk, Belgien) aufgenommen wurde. Die Proben wurden in einem Halter fixiert und in Biegeschwingung versetzt. Die Messungen wurden an Luft bis 1400°C in einem Hochtemperaturofen (HT1750) mit einer Heiz- bzw. Abkühlrate von $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ durchgeführt.

4.3.2.2. Vickers-Härte

Die Mikrohärtete wurde an planparallel geschliffenen Proben nach dem Vickersverfahren mit einem LECO-Mikrohärtetester (Typ M-400 G2) bestimmt. Hierbei wurde eine Diamantspitze mit einer quadratischen Grundfläche und mit einem Öffnungswinkel von 136° unter einer vorgegebenen Last zehn Sekunden in die Proben eingedrückt. Als Lasten wurden 0,5 kg (HV5), 1 kg (HV10) und 2 kg (HV20) verwendet. Die Größe eines Vickers-Eindrucks wurde über die beiden Diagonalen der quadratischen Grundfläche mit Hilfe eines optischen Mikroskops (55-fache Vergrößerung) vermessen (Abbildung 4.2), so dass die Oberfläche eines Vickers-Eindrucks über die mittlere Eindrucksdiagonale d und der Geometrie der Diamantspitze bestimmt ist. Die Vickershärte H_v ist als die auf den Intender aufgebrauchte Last F definiert, die auf die Oberfläche des Vickers-Eindrucks nach Gleichung 4.5 bezogen wird [99].

$$H_v[GPa] = \frac{F}{A} = \frac{m \cdot g}{d^2 / (2 \cdot \sin 68^\circ)} = \frac{1854 \cdot m(kg) \cdot 9,81(m \cdot s^{-2})}{d^2(\mu m)} \quad (4.5)$$

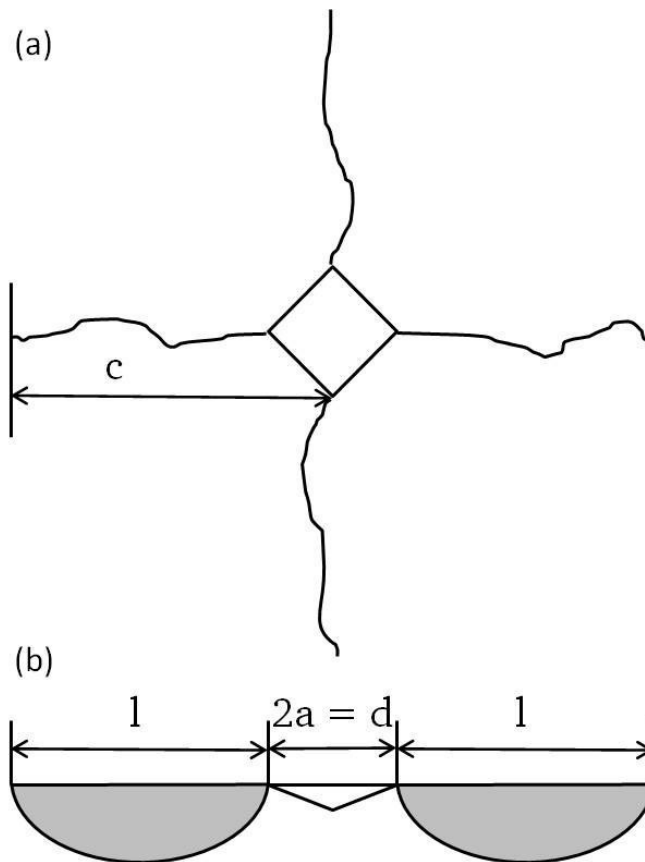


Abbildung 4.2: Geometrie eines Vickers-Eindrucks und von Palmqvist-Rissen (nach Munz et al. [99]) (a) mit Sicht auf die Probenoberfläche und (b) mit Darstellung aus Querschliffansicht.

4.3.2.3. Eindruck-Bruchzähigkeit

Bei Vickers-Eindrücken in spröde Materialien wie Keramiken entstehen bei höheren Lasten Risse, die an der Materialoberfläche charakteristisch von den vier Ecken des Vickers-Eindrucks (oder aus deren Nähe) radial in das Material verlaufen (Abbildung 4.2). Die Risslängen wurden mit dem LECO-Mikrohärtetester vermessen, um die Eindruck-Risszähigkeit K_{Ic-If} (indentation fracture toughness) nach der Vickers-Eindruck Methode VIF (VIF, vickers indentation fracture) unter der Annahme von Palmquist-Rissen zu bestimmen (Gleichung 4.6) [100]. Neben der Vickers-Härte werden der Elastizitätsmodul, die halbe Eindruckdiagonale a und die Defektlänge c zur Bestimmung der Eindruck-Bruchzähigkeit benötigt. Die Längen a und c sind in Abbildung 4.2 definiert.

$$K_{Ic-If} = 0,018 \cdot H_V \sqrt{a} \left(\frac{E}{H_V} \right)^{0,4} \left(\frac{c}{a} - 1 \right)^{-1/2} \quad (4.6)$$

4.3.2.4. Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Die Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten (CTE, coefficient of thermal expansion) erfolgte an einem Schubstangendilatometer aus Aluminiumoxid (DIL 402 E/7, Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland) bis 1350°C in Argonatmosphäre. Die relative Längenänderung wurde in Abhängigkeit der Temperatur aufgezeichnet. Als Aufheiz- und Abkühlrate wurde 3 K min⁻¹ gewählt. Die Maximaltemperatur 1350°C wurde 15 min. gehalten. Als Referenzmaterial diente ein genormter quaderförmiger Saphirkristall (2ALO5002, (0001)±0,5°, 3·4·25 mm³, Parallelität: ±1°; Rechtwinkligkeit: ±0,5°) mit einer äußerst präzisen Länge von 25 mm in die kristallographische (0001)- bzw. c-Richtung. Zunächst wurde die relative thermische Ausdehnung des Saphirs gemessen, um die relative thermische Ausdehnung des Dilatometers bestimmen zu können. Anschließend wurden die keramischen Stäbchen (15·3,5·2,5 mm³) gemessen. Zwischen den Kontaktflächen des Dilatometers und den Stirnseiten des Saphirkristalls oder der Proben wurden dünne Korund-Plättchen eingeklemmt, um chemische Wechselwirkungen mit dem Dilatometer zu vermeiden. Die Messungen an den Keramiken wurden mit dem gleichen Temperaturprogramm wie für den Saphirkristall durchgeführt.

4.3.2.5. Hochtemperatur-Druckkriechverhalten

Die planparallelen keramischen Stäbchen hatten für die Druckkriechversuche eine Geometrie von 5,5·4·3 mm³, die im Rahmen einer Kooperation mit Prof. Guillon an einem Laser-gestützten, hochauflösenden Belastungsdilatometer durchgeführt wurden. Der verwendete Messaufbau ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Die Probenstäbchen wurden zwischen zwei planparallelen Saphir-Scheibchen

fixiert, bevor an Luft mit einer Heizrate von $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ auf 1300°C für den SiOC/ZrO₂-Nanokomposit SiZrOC1 und auf 1400°C für das ternäre SiOC geheizt wurde.

Nach Erreichen der Zieltemperatur wurden die keramischen Proben uniaxial mit einer Last von 10, 25 oder 50 MPa belastet. Die uniaxiale Belastung wurde mechanisch über einen Schraubenantrieb mittels einer Kraftmessdose (Instron Model 5565, maximale Last 5 kN) aufgebracht, die über dem Heizofen angebracht war. Die Höhen- und Diagonalenänderung der keramischen Probenstäbchen wurden mit Lasern vermessen und direkt aufgezeichnet.

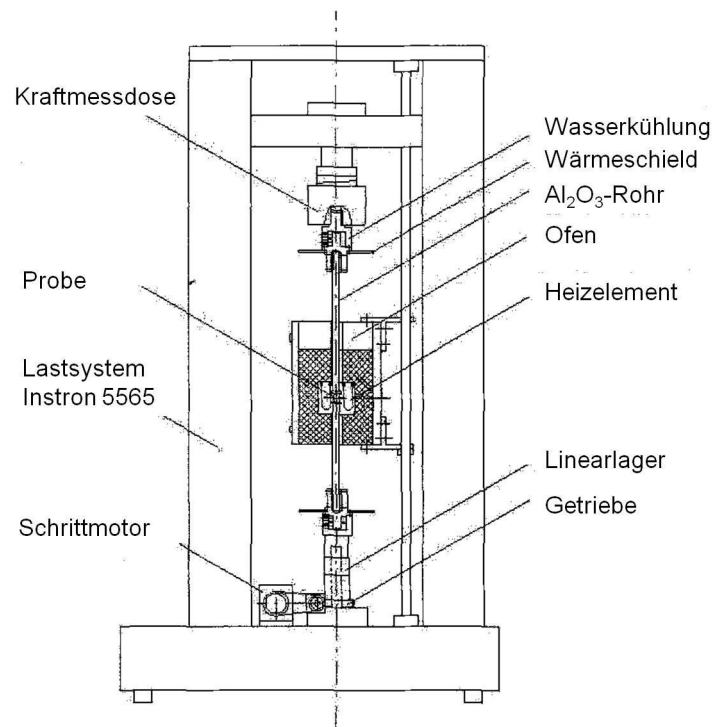


Abbildung 4.3: Messaufbau des Belastungsdilatometer mit Heizofen [101].

4.3.3. Materialverhalten in chemisch aggressiven Umgebungen

Bei dem Materialverhalten in chemisch aggressiven Umgebungen handelt es sich nicht um materialspezifische Kennwerte, sondern um physikalische oder chemische Veränderung eines Materials, die aus einer Wechselwirkung mit einer spezifischen Umgebung resultieren [102]. In dieser Arbeit wurden die hydrothermale Korrosionsresistenz bei gemäßigten Temperaturen ($150 - 250^{\circ}\text{C}$) und das Oxidationsverhalten bei hohen Temperaturen ($1300 - 1500^{\circ}\text{C}$) für das ternäre SiOC und für die SiOC/ZrO₂-Nanokomposite untersucht.

4.3.3.1. Hydrothermales Korrosionsverhalten

Die hydrothermalen Korrosionsversuche wurden mit deionisiertem Wasser (15 ml, Leitfähigkeit des Wassers: $25 (\pm 5) \cdot 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$) als Korrosionsmedium in Autoklaven mit einem Tefloneinsatz bei drei verschiedenen Temperaturen (150, 200 und 250°C) und drei unterschiedlichen Haltezeiten (25, 50 und 100 h) an quaderförmigen Stäbchen ($30 \cdot 4 \cdot 3 \text{ mm}^3$) des ternären SiOC und eines SiOC/ZrO₂-Nanokomposits (SiZrOC1) durchgeführt (Abbildung 4.4). Je zwei keramische Stäbchen einer Zusammensetzung wurden den gleichen Korrosionsbedingungen ausgesetzt. Vor den Versuchen wurden die Stäbchen in Aceton unter Einwirkung von Ultraschall gereinigt und anschließend bei 110°C für eine Stunde getrocknet. Für die Korrosionsversuche wurden die Autoklaven mit 15 ml deionisiertem Wasser gefüllt. Gemäß dem Füllstand in den Autoklaven betrug der hydrothermale Druck 0,5 MPa bei 150°C, 1,5 MPa bei 200°C und 4 MPa bei 250°C. Die Masse, die Geometrie und der pH-Wert der Stäbchen wurden vor und nach den Korrosionsexperimenten bestimmt.

Darüber hinaus wurde überprüft, ob sich Silicium oder Zirkonium als Folge der Korrosion in dem deionisierten Wasser gelöst hatten. Hierzu wurde das deionisierte Wasser als Korrosionsmedium bezüglich des Gehalts dieser beiden Elemente mittels ICP-OES (optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasmas) (Vista MPX, Varian Australia Pty Ltd., Mulgrave, Australien) untersucht. ICP-OES Messungen wurden auch an Leerproben („Blank-Proben“) durchgeführt, die nur mit Wasser und ohne Proben den Testbedingungen ausgesetzt waren.



Abbildung 4.4: Autoklaven mit Tefloneinsatz.

4.3.3.2. Oxidationsverhalten

Für die Oxidationsversuche wurden quaderförmige Stäbchen ($7 \cdot 5 \cdot 3 \text{ mm}^3$) des ternären SiOC und der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite zugeschnitten. Die Oberfläche der Stäbchen wurde mit SiC-Schleifpapier bis zu einer Körnung von 4000 fein geschliffen. Die Oxidationsexperimente wurden in Luftatmosphäre (0,1 MPa) bei 1300°C an einem GERO Aluminiumoxidofen (HTRH 70 – 300/18) sowie bei 1400°C und 1500°C an einem Aluminiumoxid-Rohröfen (LORA 32/1000, HTM Reetz GmbH, Berlin) durchgeführt. Bei 1300°C und 1500°C wurden auch Oxidationsexperimente an einer SiZrTiOC-Keramik durchgeführt. Als Probenträger wurde ein voroxidiertes SiC-Schiffchen verwendet. Die Masse und die Geometrie der Proben wurden außerhalb des Ofens in Abhängigkeit der Oxidationszeit bestimmt, die für die unterschiedlichen Bedingungen maximal 100 – 150 h betrug. Hierzu wurde das SiC-Schiffchen mit den Proben aus der Heizzone bis zum Ende des Heizrohrs schrittweise bewegt. Nach Wiegen und Vermessen der Proben wurde das Schiffchen mit den Proben wieder in die Heizzone zurückgeschoben.

4.3.4. Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit wurde über eine Vier-Punkt-Messanordnung gemäß der van der Pauw-Methode gemessen, bei der vier nadelförmige Elektroden die kreisförmige Oberfläche der Keramiken kontaktieren. Die Elektroden wurden in etwa so positioniert, dass sie den gleichen Abstand zum kreisförmigen Probenrand hatten (Abbildung 4.5).

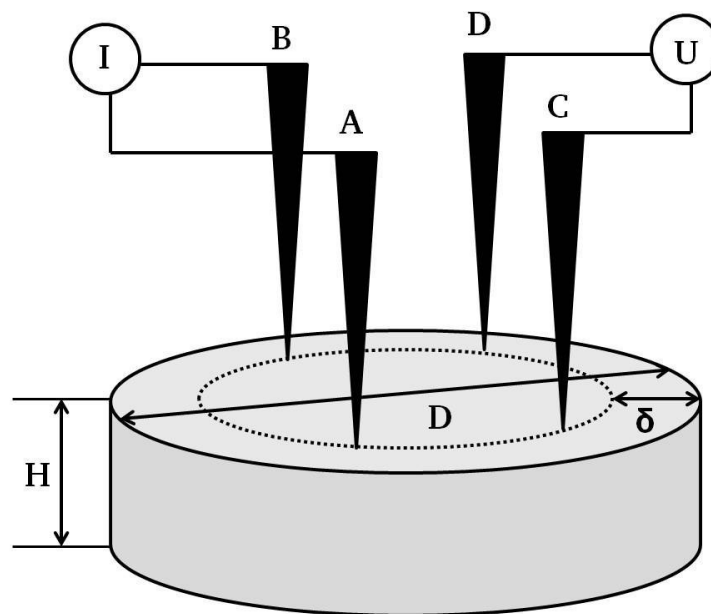


Abbildung 4.5: Vier-Punkt-Messgeometrie nach van-der-Pauw zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.

Während einer Messung wurden von den vier nadelförmigen Kontakten zwei Elektroden verwendet, um einen konstanten Gleichstrom (Gleichstromquelle Typ 224, Keithley, Cleveland, USA) vorzugeben. Mit den beiden anderen Elektroden wurde die über die Probe abfallende Potentialdifferenz mit Hilfe eines Digitalmultimeters (Scannerkarte Keithley 2010/2000 scan) gemessen. Die Messung wurde in beide Stromrichtungen durchgeführt. Anschließend wechselte das Messprogramm die Elektroden durch und wiederholte den Messzyklus, so dass sich durch die verschiedenen Messgeometrien insgesamt acht Messungen ergaben.

Aus den Strom-Spannungspaaren errechnen sich nach dem spezifischen Ohm'schen Gesetz ($U = R \cdot I$) die elektrischen Widerstände $R_{AB,CD}$ und $R_{BC,DA}$ [103]. $R_{AB,CD}$ kennzeichnet beispielsweise den Widerstand, der sich ergibt, wenn ein Strom von der Elektrode A zur Elektrode B fließt und dabei eine Potentialdifferenz zwischen den Kontakten C und D hervorruft. Durch die Vier-Punkt-Geometrie wird ein Einfluss der Kontaktwiderstände der Elektroden auf die Widerstandsmessung vermieden. Die Stromstärke wurde an den elektrischen Widerstand der Proben angepasst ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrN}_x\text{C}_{1-x}$ -Komposite: 0,1 A; $\text{SiC}/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite: 50 – 100 mA; $0 \leq x \leq 1$) und die Stromaufgabe war 5 oder 10s.

Nach van der Pauw bestimmt sich der spezifische elektrische Widerstand ρ einer Probe durch die beiden elektrischen Widerstände, durch die Probendicke H und durch einen Korrekturfaktor F (Gleichung (4.7) [104]. Der Korrekturfaktor F ergibt sich aus einer Funktion der beiden Widerstände ($F=f(R_{AB,CD}/R_{BC,DA})$) und ist für zahlreiche Verhältnisse angegeben [105]. Zugleich ist der spezifische elektrische Widerstand mit der elektrischen Leitfähigkeit σ einer Probe verbunden (Gleichung 4.7).

$$\rho = \frac{\pi \cdot H \cdot (R_{AB,CD} + R_{AD,BC})}{2 \cdot \ln 2} \cdot F = \frac{1}{\sigma} \quad (4.7)$$

Liegt eine der Elektroden nicht direkt auf dem Kreisumfang, sondern hat einen Abstand δ zum Probenrand (Abbildung 4.5), lässt sich ein relativer Fehler pro Elektrode für den spezifischen elektrischen Widerstand unter Berücksichtigung des Probendurchmessers D abschätzen (Gleichung 4.8). Der Abstand δ der Elektroden zum Probenrand wurde mit einem Messschieber gemessen. Der Fehler pro Elektrode verhält sich näherungsweise additiv [104].

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = -\frac{\delta^2}{2D^2 \cdot \ln 2} \quad (4.8)$$

5. Ergebnisse und Diskussion

Der Ergebnisteil der Arbeit gliedert sich in vier Abschnitte. Im ersten (5.1) und dritten (5.3) Abschnitt werden die Herstellung, die Mikrostruktur sowie thermochemische und thermomechanische Eigenschaften der SiCN/ZrO₂-bzw. der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite diskutiert. Als Referenzmaterial dienen die ternären SiCN- bzw. SiOC-Keramiken. Der zweite Teil (5.2) stellt hochtemperaturstabile keramische SiC/ZrC_xN_{1-x}- und Si₃N₄/ZrC_xN_{1-x}-Komposite vor, die aus dem SiCN/ZrO₂-System abgeleitet wurden. Im letzten Abschnitt (5.4) werden Polymer-abgeleitete keramische Schichten als eine mögliche Anwendung ZrO₂-basierter Nanokomposite hergestellt.

5.1. SiCN/ZrO₂-Nanokomposite

Ausgehend von einem Polysilazan werden über eine chemische Modifizierung SiZrCNO-Precursoren synthetisiert, die thermisch zu Grünkörpern vernetzt und mittels einer Pyrolyse in monolithische keramische SiCN/ZrO₂-Nanokomposite umgewandelt werden. Die hergestellten Keramiken werden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Mikrostruktur sowie hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität in inerter Atmosphäre (Argon- und Stickstoffatmosphäre) bis 1600°C untersucht.

5.1.1. Chemische Modifizierung des Polysilazans

Die chemische Struktur des kommerziell erhältlichen Polysilazans HTT1800 ist in Abbildung 5.1 gezeigt. In Übereinstimmung mit dieser Struktur werden charakteristische Absorptionsbanden der funktionellen Gruppen im FTIR-Spektrum nachgewiesen (Abbildung 5.2): N-H (3378 cm⁻¹), Si-H (2117 cm⁻¹), Vinylgruppe (H₂C=CHSi: C-H Vibrationsschwingung bei 3048 cm⁻¹, C=C Streckschwingung bei 1593 cm⁻¹) und Methylgruppe (2956 cm⁻¹) [36, 106]. Die funktionellen Gruppen zeigen zudem eine chemische Verschiebung im ¹H-NMR Spektrum des Polysilazans bei 0 ppm (Si-CH₃, Methylgruppe gebunden zu Silicium), 0,6 ppm (N-H Gruppe), 4,5 ppm (Si-H Gruppe) sowie bei 5,7 und 6,0 ppm (Vinylgruppe) an (Abbildung 5.3). Für jede Vinylgruppe des Polysilazans HTT1800 können der chemischen Struktur entsprechend etwa 5 Si-H, 5 N-H und 4 Methylgruppen zugeordnet werden.

Das Polysilazan wurde mit Zirkonium(IV) *n*-propoxid bei Raumtemperatur unter Verwendung von Toluol als Lösungsmittel modifiziert. Anschließend wurde das Toluol mittels Vakuum entfernt, um den SiZrCNO-Precursor mittels FTIR- und NMR-Spektroskopie bezüglich der Modifizierung zu überprüfen. Das Zirkonium(IV) *n*-propoxid reagiert mit den N-H-Gruppen des Polysilazans unter Abspaltung von

Propanol zu N-Zr-Bindungen oder mit den Si-H Bindungen unter Bildung von Alkanen zu Si-O-Zr-Bindungen (Abbildung 5.1). Dies legen die FTIR-Spektren durch die relative Intensitätsabnahme der N-H- und der Si-H-Gruppe bezüglich der Methylgruppe nahe. Auf die Methylgruppe wird normiert, da von ihr angenommen wird, nicht an der Reaktion beteiligt zu sein (Tabelle 5.1). Ein identisches Modifizierungsverhalten wurde von Papendorf et al. an einem Hafnium(IV) *n*-butoxid-modifizierten Polysilazan gefunden [41].

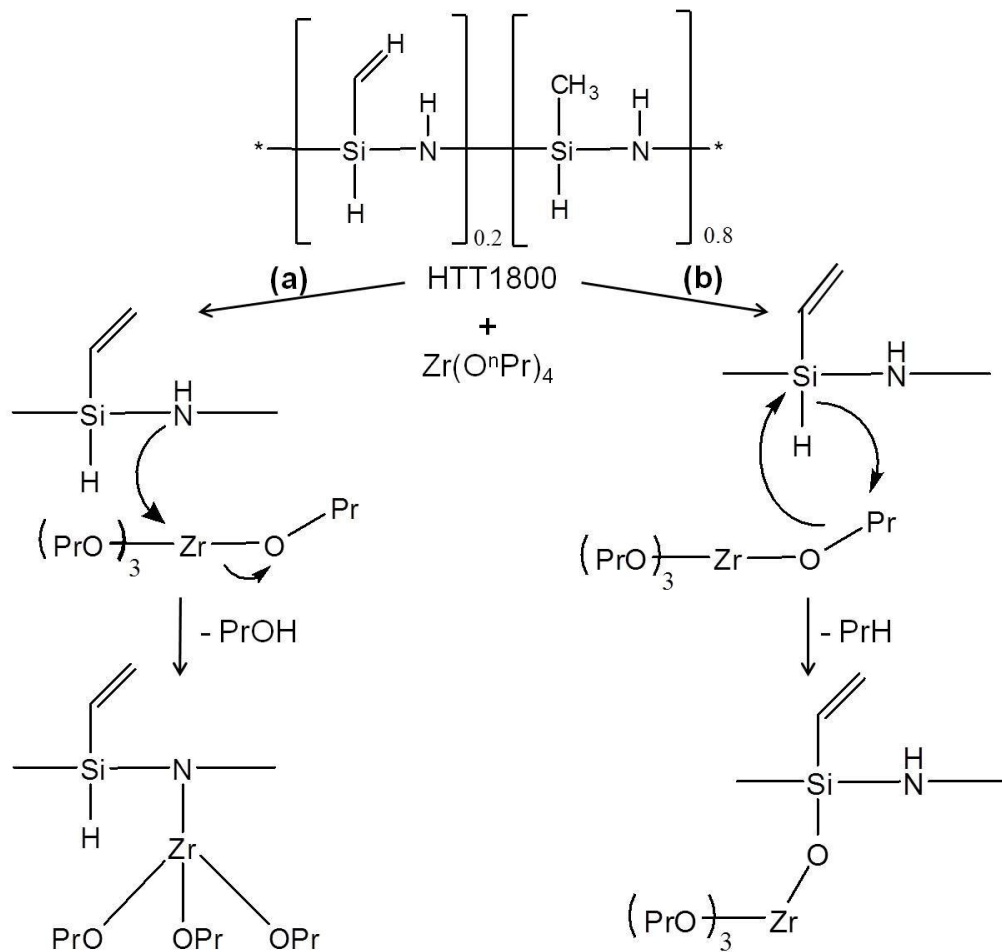


Abbildung 5.1: Mögliche Reaktionen des Zirkonium *n*-propoxids mit den N-H- und Si-H-Gruppen des Polysilazans HTT1800.

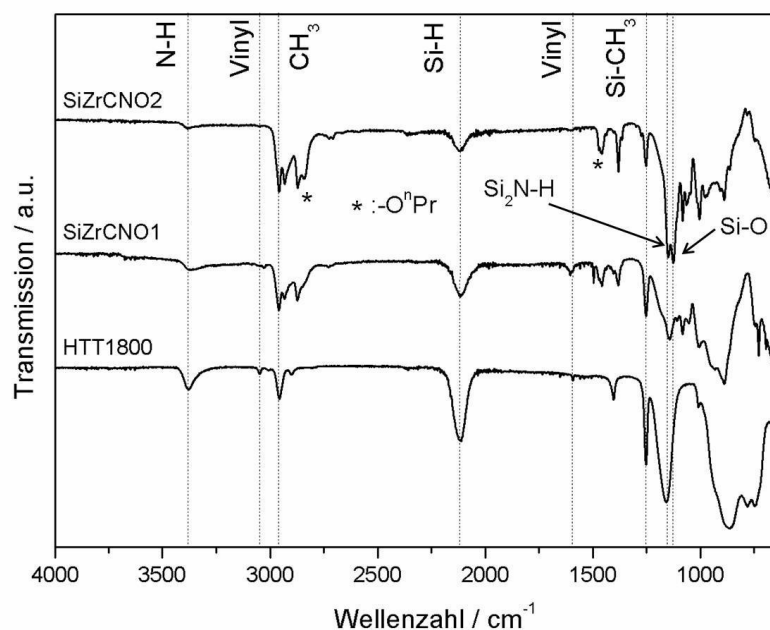


Abbildung 5.2: FTIR-Spektren des Polysilazans HTT1800 und der Zirkonium *n*-propoxid-modifizierten SiZrCNO-Precursoren.

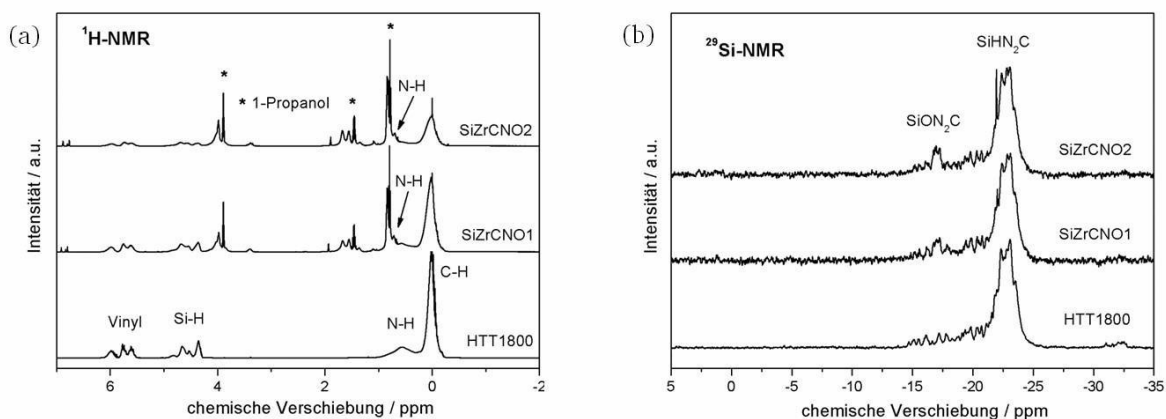


Abbildung 5.3: (a) ^1H -NMR und (b) ^{29}Si -NMR Spektren des Polysilazans HTT1800 und der Zirkonium *n*-propoxid-modifizierten SiZrCNO-Precursoren.

Die relative integrale Intensität der N-H- und der Si-H-Gruppe mit Bezug auf die Methylgruppe nimmt auch in den ^1H -NMR Spektren ab, wobei sich die relativen Intensitäten mit zunehmendem Modifizierungsgrad verringern (Abbildung 5.3a, Tabelle 5.2). Außerdem zeigen die ^1H - und ^{13}C -NMR Messungen Signale von 1-Propanol, das bei der Reaktion des Zirkonium(IV) *n*-propoxids mit der N-H-Gruppe als Nebenprodukt entsteht.

Tabelle 5.1: Relative Intensitäten (rel. Int.) der N-H, Si-H und der Vinyl-Banden mit Bezug auf die Methylgruppe in den FTIR-Spektren. Die Intensitätsabnahme der jeweiligen Bande durch die Modifizierung mit Zirkonium *n*-propoxid wird auf das unbehandelte Polysilazan HTT1800 bezogen.

Precursor	$I_{\text{N-H}}/I_{\text{CH}_3}$ [3378 cm ⁻¹]		$I_{\text{Si-H}}/I_{\text{CH}_3}$ [2117 cm ⁻¹]		$I_{\text{Vinyl}}/I_{\text{CH}_3}$ [3048 cm ⁻¹]		$I_{\text{Vinyl}}/I_{\text{CH}_3}$ [1593 cm ⁻¹]	
	rel. Int.	Abnahme der Bande	rel. Int.	Abnahme der Bande	rel. Int.	Abnahme der Bande	rel. Int.	Abnahme der Bande
HTT1800	0,73		2,39		0,20		0,19	
SiZrCNO1	0,34	- 53 %	1,22	- 49 %	0,11	- 46 %	0,15	- 23 %
SiZrCNO2	0,07	- 91 %	0,29	- 88 %	~ 0	- 100 %	~ 0	- 100 %

Tabelle 5.2: Relative Intensitäten (rel. Int.) der N-H, Si-H und der Vinyl-Gruppen mit Bezug auf die Methylgruppe in den ¹H-NMR Spektren. Die Intensitätsabnahme der jeweiligen Bande durch die Modifizierung mit Zirkonium *n*-propoxid wird auf das unbehandelte Polysilazan HTT1800 bezogen.

Precursor	N-H (0,55 ppm)		Si-H (4,5 ppm)		Vinyl (5,7 – 6,0 ppm)	
	rel. Int.	Abnahme der Bande	rel. Int.	Abnahme der Bande	rel. Int.	Abnahme der Bande
HTT1800	0,25		0,19		0,16	
SiZrCNO1	0,15	- 40 %	0,18	- 5 %	0,14	- 13 %
SiZrCNO2	0,12	- 52 %	0,17	- 11 %	0,13	- 19 %

Übereinstimmend nimmt auch die Intensität der Vinylgruppe mit Bezug auf die Methylgruppe in den FTIR- und NMR-Spektren ab, was auf eine Beteiligung der Vinylgruppe schließen lässt. Die Intensitätsabnahme der Si-H-Bindung kann alternativ auf eine Hydrosilierung zurückgeführt werden, d.h. auf eine Reaktion zwischen den Si-H-Bindungen und den Vinylgruppen, zumal diese Reaktion durch die Präsenz eines Metallalkoxids katalysiert werden kann [107].

Die ²⁹Si-NMR Messungen belegen eine Modifizierung des Polysilazans an den Si-H-Gruppen. Das neue Signal bei – 17 ppm wird SiON₂C-Zentren zugeschrieben (Abbildung 5.3b) [42]. Insgesamt scheint die Reaktion des Zirkonium(IV) *n*-propoxids mit dem Polysilazan an der N-H Gruppe gegenüber der Si-H Gruppe bevorzugt zu sein. Im Fall eines Perhydropolysilazans reagiert Titan(IV)-Alkoxid sogar nur mit der N-H Gruppe [65].

5.1.2. Polymer-Keramik-Umwandlung

Die Polymer-Keramik-Umwandlung des flüssigen Polysilazans HTT1800 und des flüssigen Zirconium(IV) *n*-propoxid-modifizierten SiZrCNO1-Precursors wurden mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) gekoppelt mit *in-situ* Massenspektrometrie (MS) bis 1400°C untersucht.

Im Fall des Polysilazans verläuft die Umwandlung gemäß der TG- und der DTG-Kurven (erste Ableitung der TG) klar getrennt in drei Stufen (Abbildung 5.4a). Die keramische Ausbeute beträgt 66,1%. In der ersten Zersetzungsstufe (von Raumtemperatur bis 290°C) wird der Massenverlust (12,9%) auf den Verlust niedrig-molekularer Oligomere zurückgeführt. Der Massenverlust (9,6%) im zweiten Bereich (von 290°C bis 500°C) mit hoher Intensität bei 400°C wird hauptsächlich der Freisetzung von Ammoniak zugeordnet, das als Folge von Transaminierungsreaktionen entsteht [106]. Im finalen Keramisierungsschritt (von 500°C bis 800°C) wird ein Massenverlust von 11,9% beobachtet. Hierbei entstehen typische Pyrolyseprodukte wie Methan, Ethan oder andere Kohlenwasserstoffe.

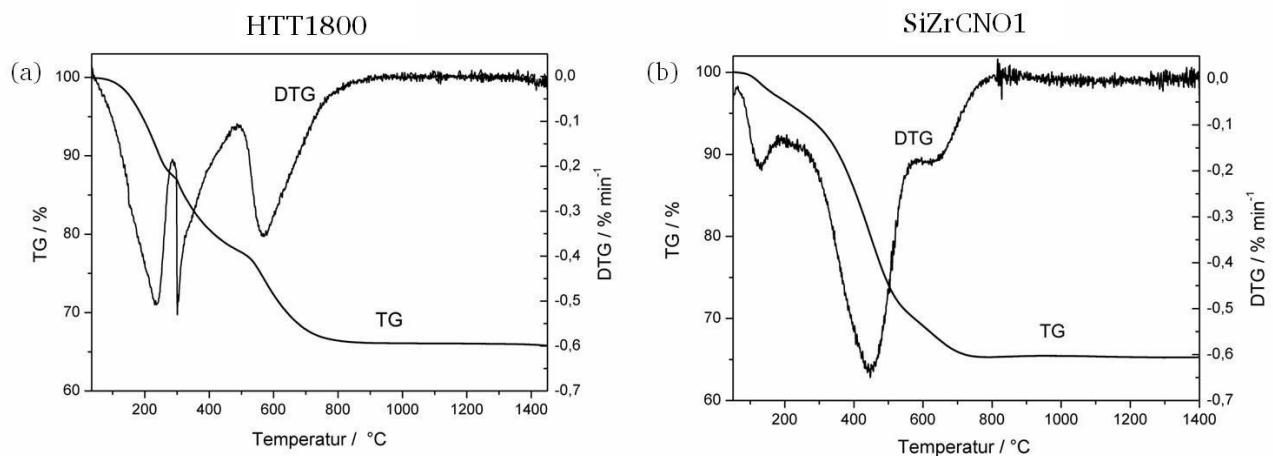


Abbildung 5.4: TG- und DTG-Kurven während der Polymer-Keramik-Umwandlung (a) für das Polysilazan HTT1800 und (b) für den mit Zirconium *n*-propoxid-modifizierten SiZrCNO1-Precursor.

Die Umwandlung des SiZrCNO1-Precursors zu einer Keramik verläuft ebenfalls in drei Schritten und ist bei etwa 800°C abgeschlossen (Abbildung 5.4b). Im Gegensatz zum Polysilazan überschneiden sich die Zersetzungsstufen. Zudem konzentriert sich die Polymer-Keramik-Umwandlung des SiZrCNO1-Precursors in der zweiten Zersetzungsstufe. Die keramische Ausbeute beträgt 65,3%.

In der ersten Stufe (von Raumtemperatur bis 290°C) wird ein deutlich reduzierter Massenverlust von 5,0% beobachtet, der auf die Freisetzung von Polysilazan-Fragmenten mit niedrigem molekularem Gewicht zurückgeführt wird. In Verbindung mit dem nachfolgenden veränderten Zersetzungsverhalten stellt er zudem ein Anzeichen für ein verbessertes Vernetzungsverhalten durch die Modifizierung dar. Oberhalb von 250°C wird eine weitere Vernetzung des Polysilazans in Form einer Hydrosilierung zwischen den Si-H- und den Si-Vinyl-Gruppen oder in Form einer Vinylgruppen-Polymerisation erwartet. Beide Vernetzungsmöglichkeiten verlaufen ohne Massenverlust [36, 106].

Die ausgeprägte zweite Zersetzungsstufe (250°C - 570°C, Massenverlust von 24,9%) wird maßgeblich von Umlagerungsprozessen charakterisiert [66]. Nach *in-situ* MS-Ergebnissen wird dieser Bereich durch eine intensive Freisetzung von Aminen und Ammoniak gekennzeichnet, die hauptsächlich durch Transaminierungsreaktionen entstehen (Abbildung 5.5b,c). Darüber hinaus können Amine auch Folge einer Reaktion von Si-N-Bindungen ($\equiv\text{Si-N=}$ Bindungen) mit verbliebenen Propoxidgruppen der Zirkonium-Zentren ($\text{Zr}(\text{O}^n\text{Pr})_3$ -Endgruppen) sein [66]. Außerdem scheinen sich die Propoxidgruppen der Zirkonium-Zentren im Temperaturbereich 350 bis 500°C thermisch zu zersetzen, da nicht nur Propen, sondern auch Wasser als bekanntes Abbauprodukt eines Zirkoniumalkoxides entweicht (Abbildung 5.5c) [92, 108, 109]. Der freiwerdende Wasserstoff zwischen 400°C bis 700°C wird Dehydrokopplungsreaktionen (z.B. von N-H oder von noch nicht reagierten $\equiv\text{Si-H}$ Gruppen) sowie Zersetzungsprozessen der Kohlenwasserstoffe zugeordnet. Zum Ende der zweiten Stufe bei 500°C startet mit der Entwicklung von Kohlenwasserstoffen (Methan und Ethan, Abbildung 5.5d) der letzte Zersetzungsschritt, in dem die Bildung einer amorphen SiZrCNO -Keramik abgeschlossen wird. Der Massenverlust (4,8%) führt sich auf die Freisetzung von Wasserstoff und Wasser zurück.

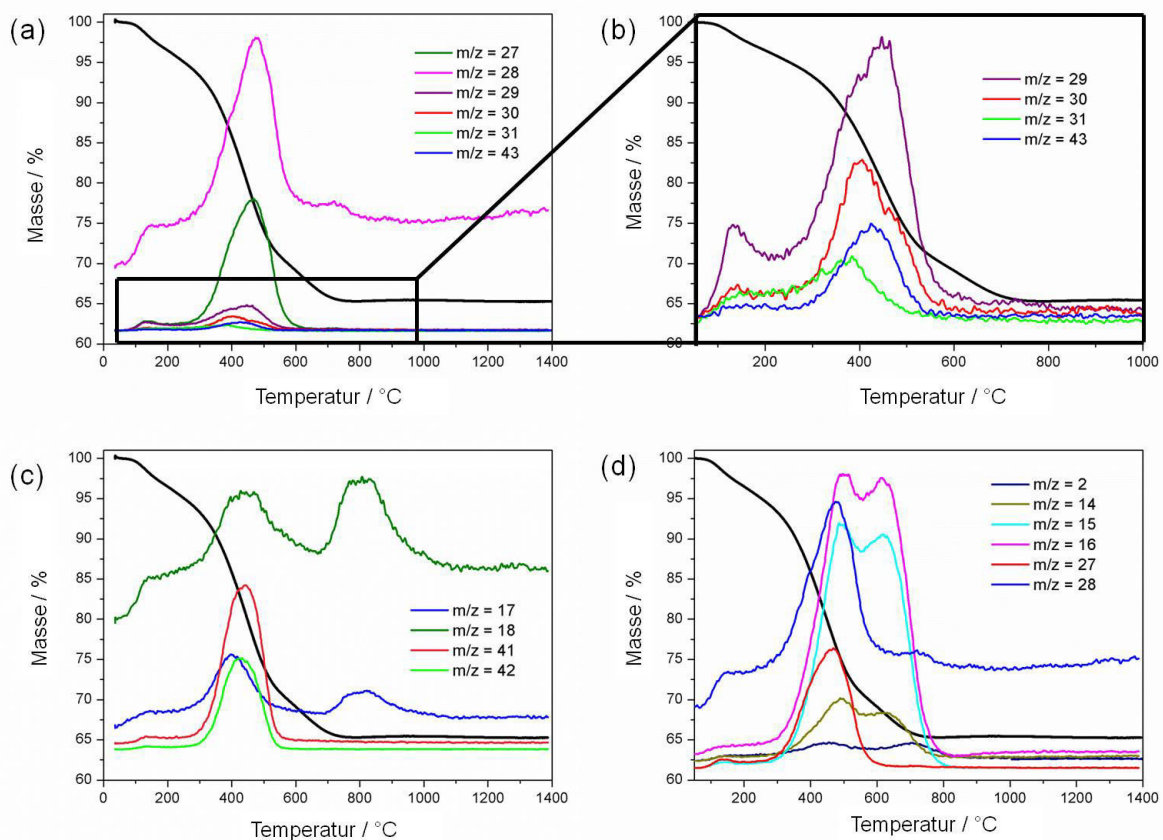


Abbildung 5.5: (a-d) Die TG- und die QMID-Ionenstrom-Kurven (QMID – quasi multiple ion detection) des SiZrCNO1 -Precursors beschreiben die Entwicklung flüchtiger Substanzen während der Polymer-Keramik-Umwandlung zu einem SiCN/ZrO_2 -Nanokomposit; (a+b) Ethan- und Alkylamin-Fragmente, (b) Amin-Fragmente, (c) Ammoniak- ($m/z = 17$), Wasser- ($m/z = 18$), Propen-Fragmente ($m/z = 41/42$) sowie (d) Wasserstoff- ($m/z = 2$), Methan- ($m/z = 14-16$) und Ethan- ($m/z = 27-28$) Fragmente.

Zur Herstellung von monolithischen Proben wurden das flüssige Polysilazan und die flüssigen SiZrCNO-Precursoren bei 240°C in Argonatmosphäre thermisch vernetzt. Die ausgehärteten Precursoren wurden gemahlen und zu feinen Pulvern ($< 63 \mu\text{m}$) gesiebt. Anschließend wurden die Pulver in einer Pressmatrize mit 20 mm Durchmesser kalt vorgepresst und bei 200°C zu weißlichen Grünkörper-Scheibchen (mit einer Dicke von 2,5 – 3,5 mm) mit ca. 60 MPa warmgepresst. Im letzten Schritt wurden die Grünkörper in Argonatmosphäre bei 1100°C pyrolysiert, so dass schwarze monolithische SiCN- oder SiZrCNO-Keramiken entstanden. Die keramischen Ausbeuten in Bezug auf die thermisch vernetzten Grünkörper sind in Tabelle 5.3 angegeben.

Die keramischen Ausbeuten des Polysilazans (66,1 %) und des modifizierten SiZrCNO1-Precursors (65,3 %) sind gemäß der TG-Kurven nach abgeschlossener Pyrolyse (1100°C) vergleichbar (Abbildung 5.4), obwohl für eine rein physikalische Mischung des Polysilazans und des Zirconium(IV) *n*-propoxids gemäß der Zusammensetzung des SiZrCNO1-Precursors nur eine keramische Ausbeute von 56,7 wt% erwartet wird. Besonders aufgrund des hohen organischen Anteils des Zirconium(IV) *n*-propoxids ($M = 327,57 \text{ g mol}^{-1}$) beträgt dessen keramische Ausbeute zu ZrO_2 ($M = 123,22 \text{ g mol}^{-1}$) nur 37,6 %. Die Modifizierung verbessert folglich das Vernetzungsverhalten, was sich auch in einer deutlichen Abnahme der offenen Porosität widerspiegelt (Tabelle 5.3). Zugleich nimmt die archimedische Dichte mit steigendem Modifizierungsgehalt zu (Tabelle 5.3), da sich, wie noch gezeigt wird, bei höheren Temperaturen tetragonale ZrO_2 -Nanopartikel ($\rho(\text{t-ZrO}_2) = 6,09 \text{ g cm}^{-3}$ [110]) aus der amorphen ternären SiCN-Matrix ($\rho(\text{SiCN}) = 2,31 \text{ g cm}^{-3}$ [111]) ausscheiden.

Tabelle 5.3: Keramische Ausbeute Y_{TG} (gemäß der TG-Kurven), archimedische Dichte $\rho_{\text{arch.}}$ und offene Porosität P_{op} der SiCN-basierten Keramiken,

Keramik	$Y_{\text{TG}} / \%$	$\rho_{\text{arch.}} / \text{g cm}^{-3}$	$P_{\text{op}} / \%$
SiCN	66,1	2,31	43,7
SiZrCNO1	65,3	2,63	12,3
SiZrCNO2		3,02	13,0

5.1.3. Zusammensetzung und Mikrostruktur

Die pyrolysierten SiCN- und SiZrCNO-Keramiken sind röntgenamorph (Abbildung 5.8, Abbildung 5.12). Aufgrund der uncharakteristischen Hellfeldaufnahme der SiZrCNO1-Keramik sowie dem diffus-elastisch gestreuten Beugungsmuster der Elektronenbeugung liegt sogar eine vollständig amorphe Struktur vor [38] (Abbildung 5.6). Vergleichbar zu pyrolysierten SiCN/HfO₂-Nanokompositen scheiden sich bei steigender Temperatur amorphe ZrO₂-Nanopartikel homogen verteilt in der röntgenamorphen SiCN-Matrix aus [66], die ab 1300°C in der tetragonalen Modifikation kristallisieren (Abbildung 5.12). Die chemische Zusammensetzung der pyrolysierten Keramiken wurde elementaranalytisch untersucht. In der ternären SiCN-Keramik sind geringe Mengen an Sauerstoff (3,0 wt%) präsent, die sich wahrscheinlich auf den nicht völlig luftfreien Herstellungsprozess zurückführen lassen. Der deutlich höhere Sauerstoffgehalt der SiZrCNO-Keramiken wird der Modifizierung des Polysilazanes mit Zirkonium *n*-propoxid (Zr:O = 1:4 pro Zr(OⁿPr)₄-Molekül) zugeschrieben (Tabelle 5.4). Mit Hilfe eines formalen Schemas kann die Phasenzusammensetzung des ternären SiCN und der SiZrCNO-Keramiken beschrieben werden [60]. Hierbei wird angenommen, dass Sauerstoff in Form von Oxiden, d.h. als ZrO₂ oder SiO₂, Stickstoff als Si₃N₄ und Kohlenstoff entweder carbidisch oder segregiert vorliegt [66]. Carbidischer Kohlenstoff ist sp³-hybridisiert zu Silicium gebunden und somit Bestandteil des amorphen SiCN-Netzwerks. Sein Gehalt wird vereinfacht mittels SiC abgeschätzt. Freier oder segregierter Kohlenstoff hingegen ist sp²-hybridisiert, entsteht während der Pyrolyse und ist in das amorphe SiCN-Netzwerk eingebettet [39].

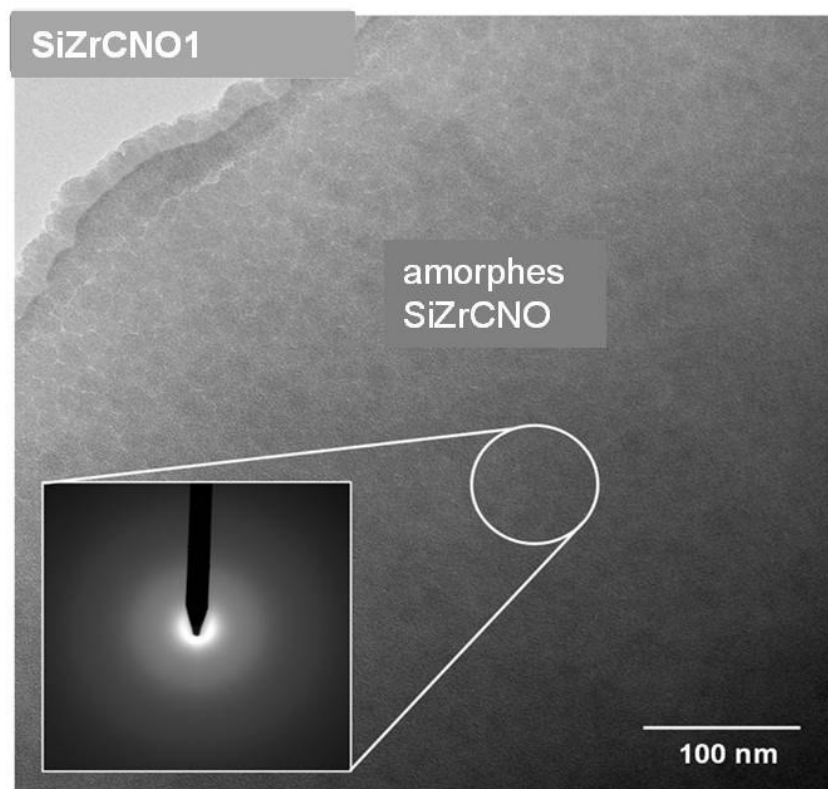


Abbildung 5.6: Hellfeldaufnahme der SiZrCNO1-Keramik mit diffus-elastisch gestreutem Beugungsmuster.

Die elementare Zusammensetzung und die Phasenzusammensetzung der SiCN/ZrO₂-Nanokomposite sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Zusätzlich sind die Phasenzusammensetzungen in Form von Gewichtsanteilen angegeben, die mit den Dichten für amorphes Silica (2,20 g cm⁻³ [33]), β -Si₃N₄ (3,20 g cm⁻³ [36]), β -SiC (3,20 g cm⁻³ [36]), pyrolysierten Kohlenstoff (1,50 g cm⁻³ [112]) und für tetragonales ZrO₂ (6,09 g cm⁻³ [110]) in Form von Volumenanteilen unter Vernachlässigung der Porosität angenähert werden (Tabelle 5.5). Danach beträgt der ZrO₂-Gehalt der Komposite etwa 26 wt% bzw. 14 Vol% für SiZrCNO1 und 38 wt% bzw. 22 Vol% für SiZrCNO2.

Durch die Modifizierung nimmt der Kohlenstoffgehalt ab, wie das von 0,84 (SiCN) auf 0,38 (SiZrCNO2) abnehmende C/Si-Verhältnis verdeutlicht (Tabelle 5.4). Zugleich nimmt allerdings der Anteil des segregierten Kohlenstoffs am Gesamtkohlenstoffgehalt zu. Dies zeigt das relative molare Verhältnis des „freien“ Kohlenstoffs an, d.h. das Verhältnis des „freien Kohlenstoffs (mol) / gesamten Kohlenstoffmenge (mol)“, das von 0,57 für SiCN über 0,67 für SiZrCNO2 bis auf 0,83 für SiZrCNO1 zunimmt. Folglich liegt Kohlenstoff in den SiCN/ZrO₂-Nanokompositen hauptsächlich als segregierter Kohlenstoff vor, dessen Präsenz mit Raman-Messungen anhand der D- und G-Bande (D-Bande bei ca. 1350 cm⁻¹ und G-Bande bei 1580-1600 cm⁻¹) bestätigt wird (Abbildung 5.7). Die beiden Banden erster Ordnung kennzeichnen sp²-hybridisierten Kohlenstoff und identifizieren ihn gemeinsam als segregierten Kohlenstoff [113, 114].

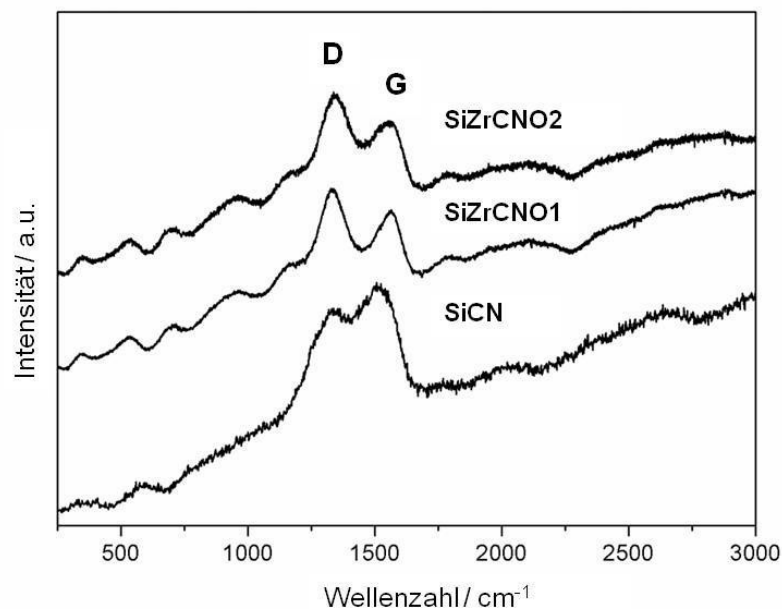


Abbildung 5.7: Raman-Messungen der ternären SiCN-Keramik und der keramischen SiCN/ZrO₂-Nanokomposite.

Tabelle 5.4: Mittels Elementaranalyse (EA) bestimmte elementare Zusammensetzung der ternären SiCN-Keramik, der SiCN/ZrO₂-Nanokomposite und des SiZrCNO1-Komposits, der bei 1400°C und 1600°C in Stickstoff- oder Argonatmosphäre ausgelagert wurde. Basierend auf diesen Daten wird die Phasenzusammensetzung der Keramiken abgeschätzt. Die Phasenzusammensetzung des bei 1600°C ausgelagerten SiZrCNO1-Komposits wurde zusätzlich mittels Röntgenbeugung und Rietveld-Verfeinerung (XRD) bestimmt. Der molare Anteil des Elements i pro Siliciumatom wird durch n_i gekennzeichnet.

Keramik	T / °C	Elementare Zusammensetzung (EA)	Phasenzusammensetzung / mol%							Element- oder Phasenverhältnisse			
	Atmos- phäre		ZrO ₂	SiO ₂	Si ₃ N ₄	SiC	C _{free}	ZrC _x N _y	ZrSi ₂	n _{Zr} (EA)	n _{Zr} (XRD)	n _C (EA)	C _{free} /C _{ges} (EA)
SiCN		SiC _{0,84} N _{0,85} O _{0,08}	-	3,7	19,4	29,3	47,7					0,84	0,57
SiZrCNO1	1100 /Ar	SiC _{0,48} N _{1,11} O _{0,15} /0,15ZrO ₂	15,2	7,5	28,1	9,2	39,9			0,15		0,48	0,83
SiZrCNO2		SiC _{0,38} N _{1,00} O _{0,25} /0,25ZrO ₂	24,9	12,4	24,7	12,7	25,3			0,25		0,38	0,67
SiZrCNO1	1400 /N ₂	SiZr _{0,155} C _{0,484} N _{1,129} O _{0,421}								0,15	0,18	0,48	-
	1600 /N ₂	SiZr _{0,177} C _{0,115} N _{1,460} O _{0,025}		1,0	78,5	-	6,4	14,1		0,18	0,15	0,12	0,07
	1400 /Ar	SiZr _{0,155} C _{0,495} N _{1,091} O _{0,402}								0,16	0,17	0,50	
	1600 /Ar	SiZr _{0,237} C _{1,028} N _{0,119} O _{0,008}	77,1					19,4	3,5	0,24	0,24	1,03	-

Tabelle 5.5: Phasenzusammensetzung der ternären SiCN-Keramik und der SiCN/ZrO₂-Nanokomposite in Gewichts- und Volumenanteilen unter Vernachlässigung der Porosität.

Keramik	Phasenzusammensetzung									
	wt%					Vol%				
	ZrO ₂	SiO ₂	Si ₃ N ₄	SiC	C _{free}	ZrO ₂	SiO ₂	Si ₃ N ₄	SiC	C _{free}
SiCN	-	4,7	58,1	25,0	12,2	-	5,8	49,7	21,3	23,1
SiZrCNO1	26,3	6,4	55,5	5,2	6,7	14,0	9,4	56,3	5,2	15,1
SiZrCNO2	37,9	9,2	42,8	6,3	3,8	21,9	14,8	47,2	6,9	9,1

5.1.4. Hochtemperaturverhalten des ternären SiCN

Die Hochtemperaturstabilität der Polysilazan-abgeleiteten SiCN-Keramik und der SiCN/ZrO₂-Nanokomposite wurde durch fünfstündige Auslagerungen in inerter Stickstoff- oder Argonatmosphäre bis 1600°C untersucht. Das ternäre SiCN ist bis 1400°C stabil gegen eine thermische Zersetzung, da nur ein Massenverlust von bis zu 3,5 wt% beobachtet wird (Tabelle 5.7). Die bei 1400°C ausgelagerte SiCN-Probe ist noch röntgenamorph, abgesehen von einer geringen Menge an Cristobalit, die an den Probenoberflächen kristallisierte (Abbildung 5.8). Dies kennzeichnet den hohen Kristallisationswiderstand des ternären SiCN bis zu hohen Temperaturen. Allerdings setzt bei diesen Temperaturen üblicherweise die Phasenseparation der SiCN-Matrix zu amorphem Siliciumnitrid (Si₃N₄) und amorphem Siliciumcarbid (SiC) ein, die dann gemeinsam mit dem freien Kohlenstoff in der Matrix eingebettet sind [26, 36].

Der niedrige Massenverlust wird auf die Freisetzung sauerstoffhaltiger Gase (CO, CO₂, SiO) zurückgeführt, die durch die leichte Sauerstoffverunreinigung entstehen können. Für sauerstoffhaltige Polymer-abgeleitete Keramiken (z.B. SiOC oder SiCNO) wird lokal eine carbothermische Reduktion Silica-reicher Bereiche für Temperaturen oberhalb von 1350°C beobachtet [75, 81]. Eine Zersetzung des Siliciumcarbonitrids wird thermodynamisch erst oberhalb von 1440°C günstig, da sich Si₃N₄ in 0,1 MPa Stickstoff beginnt carbothermisch zu zersetzen [36]. Bemerkbar macht sich die Zersetzung allerdings meist erst ab 1500°C [26, 36]. Argonatmosphäre (0,1 MPa) hingegen verschiebt die Zersetzung zu niedrigeren Temperaturen [115], so dass ihr Auftreten bei 1400°C in Argonatmosphäre nicht ausgeschlossen werden kann. Außerdem verarmen oberflächennahe Bereiche Polymer-abgeleiteter Keramiken an segregiertem Kohlenstoff [40, 71, 116], was ebenfalls mit einem Massenverlust verbunden ist.

Bei 1600°C zeigt das ternäre SiCN ein stark von der Atmosphäre abhängiges Zersetzungs- und Kristallisationsverhalten. Entsprechend wird die Phasenentwicklung von einem stark unterschiedlichen Massenverlust in Argon- (36,3%) und in Stickstoffatmosphäre (19,3%) begleitet (Tabelle 5.7). Unabhängig von der Atmosphäre wird eine starke Kristallisation von β -SiC beobachtet, die im Wesentlichen auf die carbothermische Zersetzung des phasenseparierten Siliciumnitrids zurückgeführt wird (nach Glg. 3.3). Die Menge des segregierten Kohlenstoffs reicht allerdings nicht aus, um Si₃N₄ vollständig zu β -SiC umzusetzen. Das molare Verhältnis des freien Kohlenstoffs zu Si₃N₄, d.h. das C/Si₃N₄-Verhältnis ist nur etwa 2,3 (Tabelle 5.4), während für die vollständige Umwandlung das molare Verhältnis drei betragen muss. Daher wird angenommen, dass sich das überschüssige Siliciumnitrid in Argonatmosphäre unter Stickstoffentwicklung (nach Glg. 3.4) in Silicium umwandelt (Abbildung 5.8). In Stickstoffatmosphäre entsteht hingegen bei 1600°C ein keramischer SiC/Si₃N₄-Nanokomposit (SiC/Si₃N₄: 77 wt% /23 wt%), da sich Siliciumnitrid unter diesen Bedingungen nicht zersetzt (Abbildung 5.8). Thermodynamisch wird die Zersetzung des Siliciumnitrids zu Silicium in Stickstoffatmosphäre (0,1 MPa) erst für Temperaturen oberhalb von 1760°C – 1840°C günstig [36].

Das Siliciumnitrid des Komposits ist hauptsächlich als α -Polymorph (93 %) und nur zu einem geringen Teil als β - Si_3N_4 (7 %) präsent. Durch Zugabe von Sinterhilfsmitteln können dichte keramische nano/nano- oder nano/micro- $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Komposite mit einer Bruchzähigkeit und mit einer Hochtemperaturbeständigkeit hergestellt werden, die denen vergleichbarer grobkörniger Siliciumnitrid- und Siliciumcarbid-Monolithe überlegen sind [36, 117].

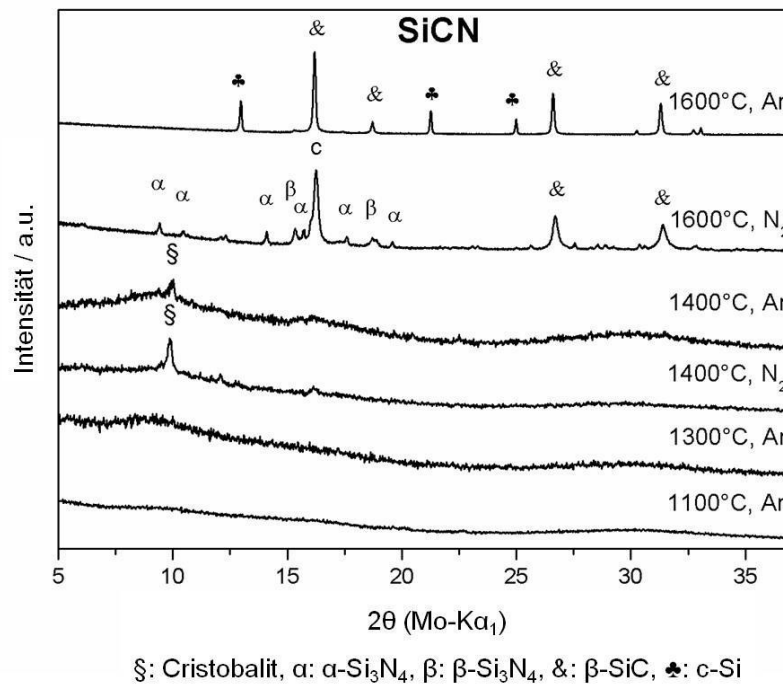


Abbildung 5.8: Temperaturabhängige Phasenentwicklung der ternären Polysilazan-abgeleiteten SiCN-Keramik mittels ex-situ-XRD nach Auslagerung der Proben bei den angegebenen Temperaturen und Atmosphären.

5.1.5. Hochtemperaturverhalten der SiCN/ZrO₂-Nanokomposite

Den Ergebnissen über das Hochtemperaturverhalten der SiCN/ZrO₂-Nanokomposite wird eine kurze und grobe thermodynamische Betrachtung von möglichen Reaktionen der Kompositphasen vorangestellt. Als Maßstab für das Auftreten einer Reaktion dient die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$, die als Differenz zwischen den Freien Bildungsenthalpien der Produkte und der Edukte gemäß Gleichung 5.1 definiert ist [118]. Nimmt sie einen negativen Wert ($\Delta_R G < 0$) an, läuft die Reaktion thermodynamisch freiwillig ab.

$$\Delta_R G = \sum_J \nu_J \Delta_B G(J) \quad (5.1)$$

In den JANAF-Tabellen sind die Freien Bildungsenthalpien zahlreicher Materialien temperaturabhängig in 100 Kelvin-Schritten aufgelistet [119], so dass sich mit Gleichung 5.1 die Freie Reaktionsenthalpie ebenfalls temperaturabhängig bestimmen lässt. Mit Hilfe linearer Ausgleichsgeraden wird die Temperaturabhängigkeit der Freien Gibbs'schen Reaktionsenergie für mögliche Reaktionen der SiC/ZrO₂-Nanokomposite genähert (Tabelle 5.6). Die Temperatur T_{start} gibt an, ab welcher Temperatur die Reaktion thermodynamisch günstig wird (Abbildung 5.9).

Diese thermodynamische Betrachtung ist relativ einfach, da Partialdrücke unberücksichtigt bleiben. Darüber hinaus werden auch kinetische Einflüsse nicht in Betracht gezogen, die für das Stattfinden einer Reaktion maßgeblich sein können. Zur Abschätzung der Freien Reaktionsenthalpie wird zudem die Freie Bildungsenthalpie kristalliner Phasen (z.B. von β -Si₃N₄ und β -SiC) verwendet, die jedoch in den SiCN/ZrO₂-Nanokompositen amorph (Si₃N₄) oder nanokristallin (SiC) präsent sind.

In den keramischen SiCN/ZrO₂-Nanokompositen kann sich neben Si₃N₄ auch ZrO₂ carbothermisch zersetzen. Thermodynamisch ist die carbothermische Reduktion von Si₃N₄ der von ZrO₂ klar bevorzugt (Abbildung 5.9, Tabelle 5.6). In Stickstoffatmosphäre kann zusätzlich die carbothermische Nitridierung von ZrO₂ zu ZrN erfolgen (Glg. 5.3), die im Vergleich zur carbothermischen Reduktion leicht bevorzugt ist. Nicht zu erwarten sind bei Präsenz von freiem Kohlenstoff eine direkte Reaktion von ZrO₂ mit Si₃N₄ oder mit SiC. Beide Reaktionen sind gegenüber der carbothermischen Reduktion oder Nitridierung von ZrO₂ thermodynamisch ungünstig. Fehlt hingegen freier Kohlenstoff, ist eine Reaktion von ZrO₂ mit Si₃N₄ der mit SiC bevorzugt. In diesem Temperaturbereich kann zudem die Zersetzung von Si₃N₄ stattfinden [36] (Tabelle 5.6).

Tabelle 5.6: Mögliche Zersetzungsreaktionen der SiCN/ZrO₂-Nanokomposite während der Hochtemperaturauslagerungen. Nach den Ausgleichsgeraden werden die Reaktionen ab der Starttemperatur T_{start} thermodynamisch günstig ($\Delta_R G \leq 0$). Die Ausgleichsgeraden basieren auf Datensätzen der JANAF-Tabellen [119].

Glg.	Reaktion	$\Delta_R G / \text{kJ mol}^{-1}$ mit T / K	T _{start} /°C
3.3	$\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{C} \rightarrow 3\text{SiC} + 2\text{N}_2$	$\Delta_R G = -0,3045(\text{kJ K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \cdot T + 523,4 \text{ kJ mol}^{-1}$	1446
3.4	$\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow 3\text{Si(l)} + 2\text{N}_2$	$\Delta_R G = -0,4161(\text{kJ K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \cdot T + 892,7 \text{ kJ mol}^{-1}$	1871
5.2	$\text{ZrO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{ZrC} + 2\text{CO}$	$\Delta_R G = -0,3480(\text{kJ K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \cdot T + 670,7 \text{ kJ mol}^{-1}$	1654
5.3	$\text{ZrO}_2 + 2\text{C} + 0,5\text{N}_2 \rightarrow \text{ZrN} + 2\text{CO}$	$\Delta_R G = -0,2654(\text{kJ K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \cdot T + 503,7 \text{ kJ mol}^{-1}$	1625
5.4	$\text{ZrO}_2 + 0,67\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \text{ZrN} + 2\text{SiO} + 0,83\text{N}_2$	$\Delta_R G = -0,4711(\text{kJ K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \cdot T + 1013,0 \text{ kJ mol}^{-1}$	1877
5.5	$\text{ZrO}_2 + 1,5\text{SiC} \rightarrow \text{ZrC} + 1,5\text{SiO} + 0,5\text{CO}$	$\Delta_R G = -0,350(\text{kJ K}^{-1}\text{mol}^{-1}) \cdot T + 790,7 \text{ kJ mol}^{-1}$	1989

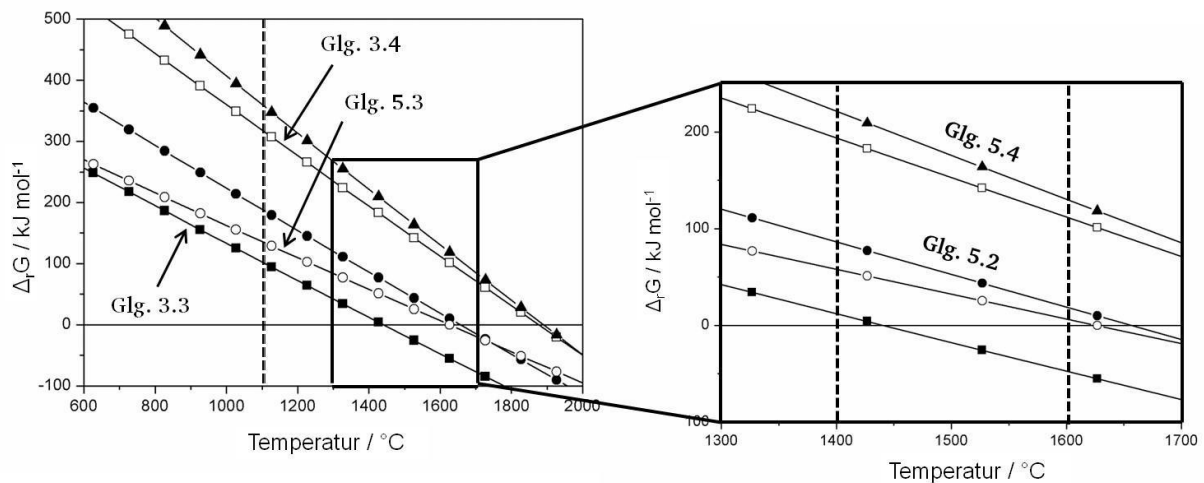


Abbildung 5.9: Temperaturabhängigkeit der Freien Reaktionsenthalpie für mögliche Reaktionen der SiCN/ZrO₂-Nanokomposite während der Hochtemperaturauslagerungen basierend auf Tabelle 5.6. Die Pyrolyse- (1100°C) und die Auslagerungstemperaturen (1400°C, 1600°C) sind in der Graphik durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

Ab 1300°C kristallisieren ZrO₂-Nanopartikel in der tetragonalen Modifikation, so dass keramische SiCN/ZrO₂-Nanokomposite entstehen (Abbildung 5.12). Eine TEM-Hellfeldaufnahme der SiZrCNO1-Keramik nach einer Auslagerung bei 1400°C zeigt tendenziell sphärische ZrO₂-Ausscheidungen, die als dunkle Schattierungen zu erkennen sind (Abbildung 5.10). Entsprechend sind die ZrO₂-Ausscheidungen relativ homogen verteilt in der SiCN-Matrix eingebettet und haben durchschnittlich eine Partikelgröße von etwa 10 - 20 nm.

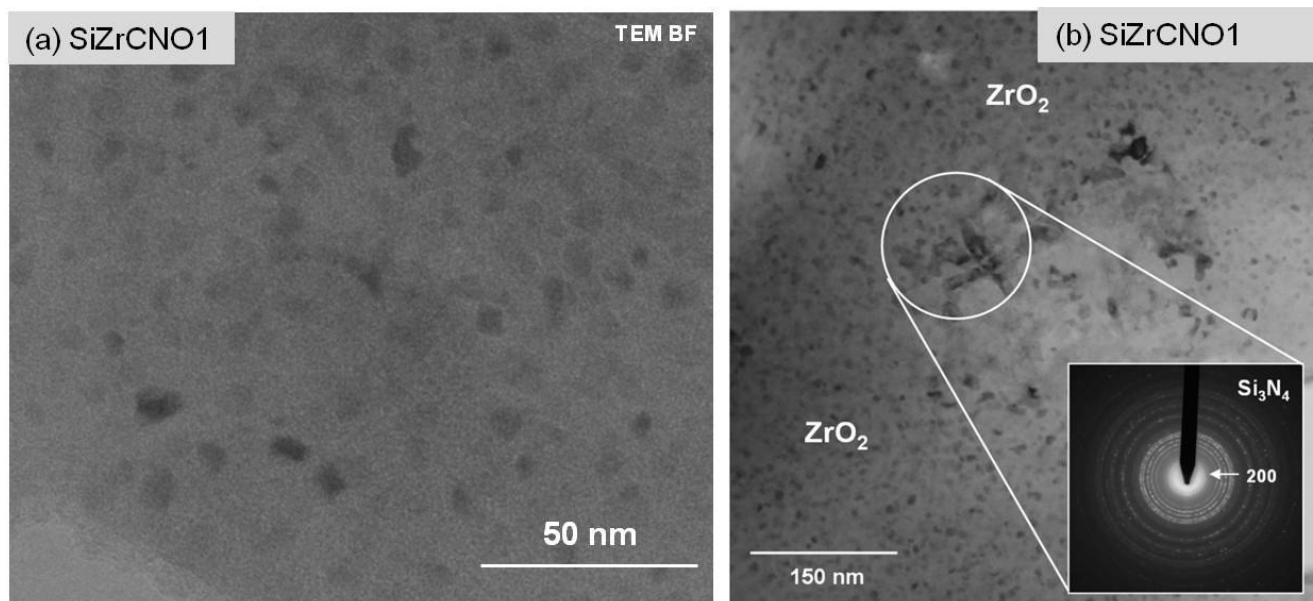


Abbildung 5.10: TEM-Hellfeldaufnahmen des SiCN/ZrO₂-Komposits SiZrCNO1 nach der 1400°C-Auslagerung in Argonatmosphäre. (a) Die tetragonalen ZrO₂-Ausscheidungen sind homogen in der größtenteils amorphen SiCN-Matrix verteilt. (b) Lokal jedoch kristallisiert die Matrix. Hier zeigt die Elektronenbeugung die Kristallisation von β -Si₃N₄ an.

Ab 1400°C beginnt unabhängig von der Auslagerungsatmosphäre im Fall der SiCN/ZrO₂-Nanokomposite β -Si₃N₄ interessanterweise ausschließlich in der β -Modifikation zu kristallisieren. Ein ähnliches Verhalten wird auch für andere Metallalkoxid-modifizierte Polysilazan-abgeleitete SiMCNO-Keramiken (M: Al [64] Hf [41, 42]) festgestellt, während im Gegensatz dazu Siliciumnitrid im Fall eines unmodifizierten Siliciumcarbonitrids gewöhnlich in der α -Phase kristallisiert [75, 120, 121], auch bei der Präsenz eines Metalls [122]. Gelegentlich wird die Kristallisation von α -Si₃N₄ geringfügig von der β -Modifikation begleitet [123, 124]. Dies tritt auch für die Polysilazan-abgeleitete SiCN-Keramik in dieser Arbeit ein, die in Stickstoffatmosphäre bei 1600°C ausgelagert wird (Abbildung 5.8). Ansonsten kristallisiert das ternäre SiCN bevorzugt nur dann in der β -Modifikation, wenn sich eine flüssige Phase bildet, z.B. durch den Zusatz von Sinteradditiven [125] oder durch eine chemische Modifikation [124]. Für die SiCN/ZrO₂-Nanokomposite wird allerdings eine flüssige Phase gemäß dem ZrO₂-SiO₂-Phasendiagrammen erst oberhalb von 1670°C, und damit deutlich über der Auslagerungstemperatur von 1400°C erwartet [126] (Abbildung 5.28). Daher wird die eindeutige Bevorzugung der β -Modifikation und die bereits bei 1400°C einsetzende Kristallisation von β -Si₃N₄ der metalloxidischen Modifizierung zugeschrieben. Zumal bekannt ist, dass eine ähnliche Modifizierung die Phasenseparation des ternären SiCN zu niedrigeren Temperaturen verschiebt [42, 66].

Nach Auslagerung bei 1400°C zeigen hochauflösende TEM-Untersuchungen phasenseparierte Bereiche mit segregiertem Kohlenstoff und nanokristallinem β -Si₃N₄, die in die noch größtenteils amorphe Matrix eingebettet sind (Abbildung 5.11). In Argonatmosphäre bildet sich zudem eine geringe Menge β -SiC, das mittels Elektronenbeugung nachgewiesen werden kann. Dessen Präsenz deutet in Kombination mit dem Massenverlust eine lokale carbothermische Zersetzung von Si₃N₄ an.

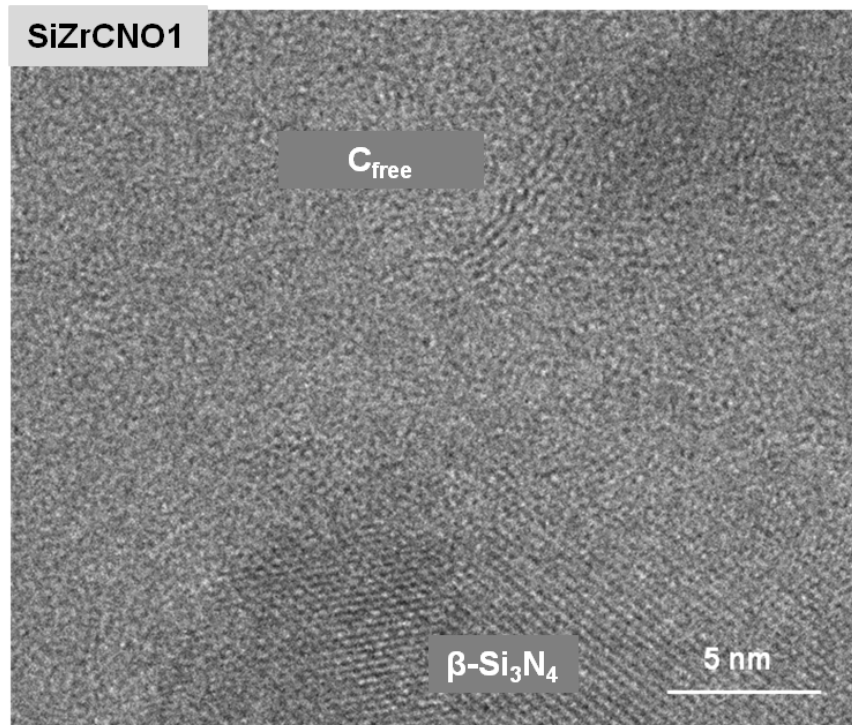


Abbildung 5.11: Phasenseparierte SiCN-Matrix des SiCN/ZrO₂-Nanokomposits SiZrCNO1 nach Auslagerung bei 1400°C in Ar.

Darüber hinaus findet sich nach der Auslagerung bei 1400°C geringe Mengen an kristallinem kubischem Zirkoniumcarbonitrid ($\text{c-ZrC}_x\text{N}_{1-x}$, $0 \leq x \leq 1$) in den Proben (Abbildung 5.12). Dessen Bildung wird thermodynamisch zwar erst oberhalb von 1625°C erwartet (Tabelle 5.6), allerdings sei an die relativ grobe thermodynamische Betrachtung erinnert. Mit überschüssigem Kohlenstoff und unter fließendem Stickstoff (0,1 MPa) wird ZrO₂ bereits ab 1130°C zu ZrN carbothermisch nitridiert, und bei 1530°C verläuft die Reaktion vollständig [127]. In der Literatur wird außerdem eine starke Abhängigkeit der carbothermischen ZrO₂-Reduktion von Partialdrücken nachgewiesen [128, 129]. Zudem beeinflusst die Modifikation des Kohlenstoffs die Bildungstemperatur des $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$. Die Verwendung von „carbon black“, aktiven Kohlenstoffs oder Precursor-abgeleiteter Pulver kann die Temperatur bis auf 1400°C erniedrigen [129-131]. Darüber hinaus scheint die Bildung von Zirkoniumcarbonitrid in Stickstoffatmosphäre bevorzugt zu sein (Abbildung 5.12). In Übereinstimmung mit dieser Annahme fällt der Massenverlust in Stickstoffatmosphäre höher aus (Tabelle 5.7), da die Bildung von $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ mit der Freisetzung von Zersetzungsgasen verknüpft ist (Tabelle 5.6).

Bei 1600°C wandeln die SiCN/ZrO₂-Nanokomposite nahezu vollständig in starker Abhängigkeit der Atmosphäre in hochtemperaturstabile keramische Komposite um. In Stickstoffatmosphäre (0,1 MPa) entstehen durch eine Kristallisation von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ und $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ keramische $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite ($x \leq 0,38$). Nur im Fall des SiZrCNO2-Komposits verbleibt nach der Auslagerung bei 1600°C eine sehr geringe Menge ZrO₂, die in die monokline Modifikation vergrößert [91]. In Argonatmosphäre hingegen bilden sich keramische $\text{SiC}/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite ($x \geq 0,36$) (Abbildung 5.12). Die intensive Bildung von $\beta\text{-SiC}$ wird der carbothermischen Reduktion von Siliciumnitrid mit Kohlenstoff zugeschrieben. Die

Phasenentwicklung eines Zirkonium *n*-propoxid-modifizierten Polysilazans über einen SiCN/ZrO₂-Nanokompositen zu den hochtemperaturstabilen keramischen Si₃N₄/ZrC_xN_{1-x}- oder SiC/ZrC_xN_{1-x}-Kompositen ist in Abbildung 5.13 zusammengefasst. Begleitet wird die Umwandlung der SiCN/ZrO₂-Nanokomposite von Massenverlust, der stark von Atmosphäre, Temperatur und dem ZrO₂-Gehalt abhängig ist (Tabelle 5.7), wie im Folgenden noch ausführlicher diskutiert wird.

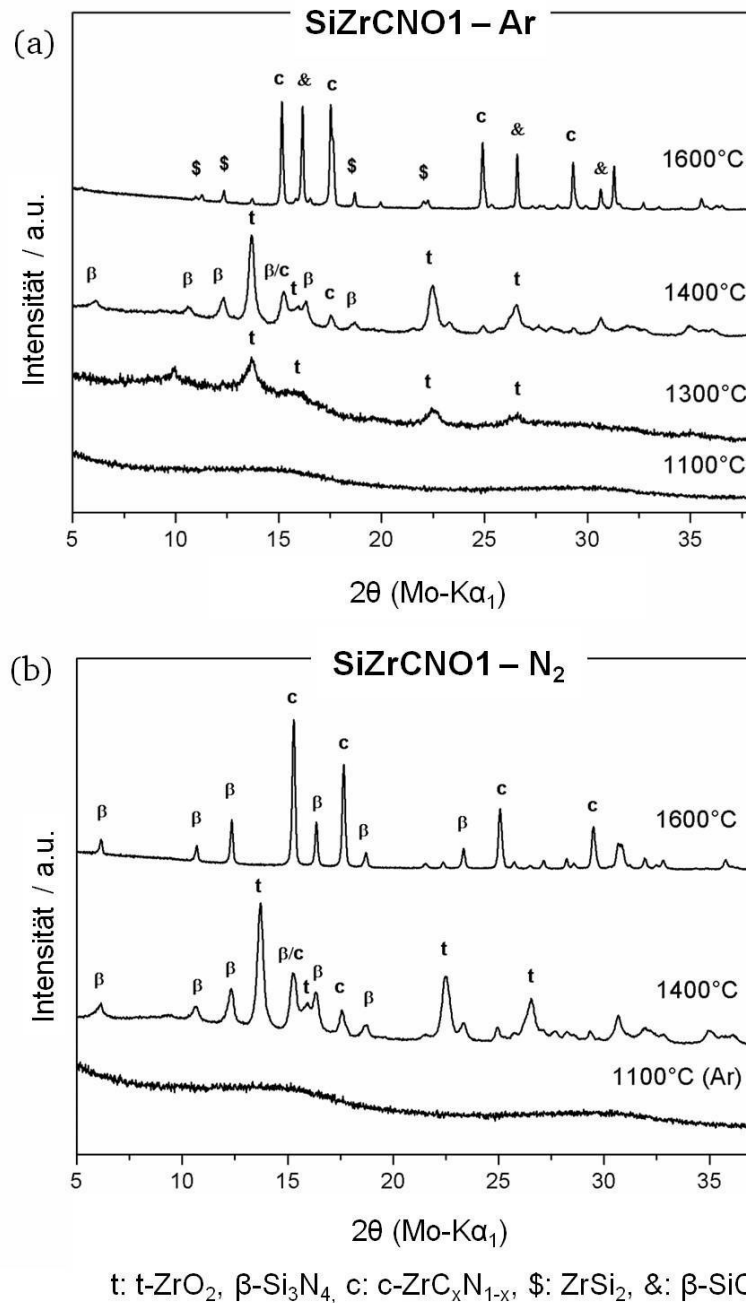


Abbildung 5.12: Temperaturabhängige Phasenentwicklung der SiCN/ZrO₂-Nanokomposite am Beispiel des SiZrCNO1-Komposits mittels XRD nach Auslagerungen (a) in Argon- oder (b) in Stickstoffatmosphäre.

Tabelle 5.7: Massenverlust des ternären SiCN und der SiCN/ZrO₂-Nanokomposite nach Auslagerungen bei 1400°C und 1600°C in Argon- oder Stickstoffatmosphäre.

Keramik	Massenverlust in Ar / %		Massenverlust in N ₂ / %	
	1400°C	1600°C	1400°C	1600°C
SiCN	3,5	36,3	2,9	19,3
SiZrCNO1	3,4	50,5	3,9	22,3
SiZrCNO2	1,4	52,0	5,7	40,2

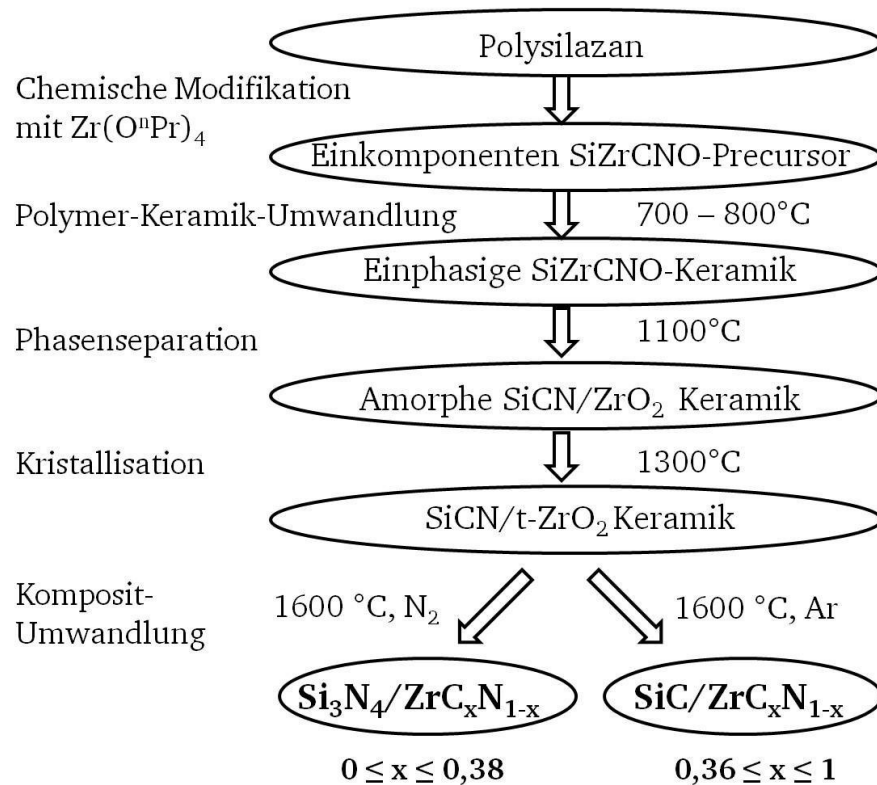


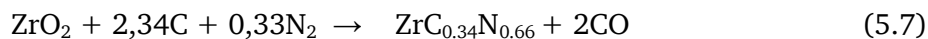
Abbildung 5.13: Temperaturabhängige Phasenentwicklung des Zirkonium *n*-propoxid-modifizierten Polysilazans. Durch die Pyrolyse entsteht ein SiCN/ZrO₂-Nanokomposit, der während der Auslagerungen bei höheren Temperaturen in starker Abhängigkeit der Atmosphäre in hochtemperaturstabile keramische SiC/ZrC_xN_{1-x} (in Argonatmosphäre) oder Si₃N₄/ZrC_xN_{1-x}-Komposit (in Stickstoffatmosphäre) umwandelt.

Zirkoniumcarbonitrid hat kubische Struktur und kann gemäß der Vegard'schen Regel als vollständiger Mischkristall zwischen ZrC und ZrN beschrieben werden. Der Gitterparameter a_0 lässt sich in Abhängigkeit des molaren Kohlenstoffanteils x der ZrC_xN_{1-x}-Zusammensetzung ($0 \leq x \leq 1$) gemäß Gleichung 5.6 ausdrücken [132-134]. Anhand des Gitterparameters aus den Rietveld-Verfeinerungen ist die Zusammensetzung des Zirkoniumcarbonitrids gegeben.

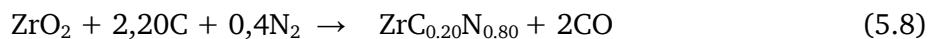
$$a \text{ (nm)} = a(\text{ZrN}) + 0,0115x = 0,4578 + 0,0115x \quad (5.6)$$

Die kristalline Phasenzusammensetzung der keramischen Komposite, die durch die Auslagerungen bei 1600°C entsteht, wird mit Röntgenbeugung einschließlich Rietveld-Verfeinerung bestimmt (Abbildung 5.12). Sie entspricht in etwa der Zusammensetzung, die auf der Elementaranalyse basiert (Tabelle 5.4), so dass die Komposite als vollständig kristallin betrachtet werden. Nur die $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite weisen nach der elementaren Phasenzuordnung noch freien Kohlenstoff auf (Tabelle 5.8). In den Rietveld-Verfeinerungen werden zwei $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Gitterparameter verwendet, um die Verfeinerung bezüglich des $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ zu verbessern. Zudem werden die durchschnittlichen Kristallitgrößen der Komposite anhand einer Rietveld-Verfeinerung abgeschätzt.

In Stickstoffatmosphäre entstehen keramische $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite ($x \leq 0,38$). Durch die Umwandlung nimmt der freie Kohlenstoffgehalt von 39,9 mol% für den SiCN/ZrO_2 -Nanokomposit SiZrCNO1 auf 6,4 mol% für den $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposit deutlich ab (Tabelle 5.4). Die Abnahme legt gemeinsam mit der Bildung des stickstoffreichen $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ in Übereinstimmung mit der Thermodynamik die carbothermische Nitridierung von ZrO_2 als verantwortlichen Mechanismus nahe (Glg. 5.3). Die Reaktion kann jedoch nur stattfinden, solange freier Kohlenstoff präsent ist. Basierend auf der Zusammensetzung der SiCN/ZrO_2 -Komposite in Tabelle 5.4 wird der Anteil von ZrO_2 grob überschlagen, der carbothermisch nitridiert werden kann. Im Fall der SiZrCNO1 -Keramik kann das gesamte ZrO_2 gemäß Gleichung 5.7 zu $\text{ZrC}_{0,34}\text{N}_{0,66}$ (als die mittlere $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Zusammensetzung der Rietveld-Verfeinerung) umgesetzt werden (Tabelle 5.8). Ein möglicher Verbrauch des freien Kohlenstoffs für die carbothermische Reduktion oder Nitridierung des Silicas wird aufgrund des geringen Sauerstoffgehalts vernachlässigt. Unter diesen Annahmen ist noch eine geringe Menge freien Kohlenstoffs in dem $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_{0,34}\text{N}_{0,66}$ -Komposit präsent.



Ein Mangel des freien Kohlenstoffs wird hingegen für den SiZrCNO2 -Komposit offensichtlich, bei dem nur etwa die Hälfte der ZrO_2 -Partikel (46 %) carbothermisch zu $\text{ZrC}_{0,20}\text{N}_{0,80}$ nitridiert werden kann (Gleichung 5.8). Der Silicaanteil wird wiederum außer Acht gelassen.



Aufgrund des Mangels an freiem Kohlenstoff bzw. aufgrund des substöchiometrischen Kohlenstoffgehalts muss mindestens ein weiterer Mechanismus zur Bildung des Zirkoniumcarbonitrids beitragen. Thermodynamisch setzt sich ZrO_2 bevorzugt mit Si_3N_4 als mit SiC um, wenn freier Kohlenstoff fehlt (Abbildung 5.9). Darüber hinaus sprechen weitere Anzeichen für eine Reaktion von ZrO_2 mit Si_3N_4 nach Gleichung 5.4 [135-137]. Die $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite enthalten freien Kohlenstoff, obwohl er bei einer vollständigen carbothermischen Nitridierung von ZrO_2 aufgebraucht sein müsste. Zudem nimmt der Siliciumgehalt während der Auslagerungen ab, wenn ein konstanter Zirkoniumgehalt zu Grunde gelegt wird. Dies zeigt der Anstieg des Zr/Si -Verhältnisses von 0,15 für den SiZrCNO1 -Komposit auf 0,24 für den $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_{0,34}\text{N}_{0,66}$ -Komposit an (Tabelle 5.4). Die Reaktion

von ZrO_2 mit Si_3N_4 vermag die Abnahme des Siliciumgehaltes sowie den erkennbar höheren Massenverlust für den SiZrCNO_2 - im Vergleich zum SiZrCNO_1 -Komposit in Stickstoffatmosphäre mit der Freisetzung von SiO erklären. Näherungsweise können die verfeinerten Phasenanteile des Zirconiumcarbonitrids ($\text{ZrC}_{0,20}\text{N}_{0,80}$: 42 %, ZrN : 58 %) der carbothermischen Nitridierung der ZrO_2 -Nanopartikel (46 %) und der Reaktion von ZrO_2 mit Si_3N_4 (54 %) zugeordnet werden. Einer der beiden verfeinerten $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Gitterparameter entspricht dem von ZrN (Tabelle 5.8).

Folglich kann während der Umwandlung der SiCN/ZrO_2 -Nanokomposite zu den $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Kompositen unter Stickstoffatmosphäre die carbothermische Nitridierung des ZrO_2 als bevorzugt angesehen werden, solange freier Kohlenstoff präsent ist, während die Reaktion zwischen ZrO_2 und Si_3N_4 erst für substöchiometrische Kohlenstoffgehalte relevant wird. Aus diesem Grund spiegelt die Streuung der $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Zusammensetzung die unterschiedlichen Mechanismen der $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Bildung wieder. Darüber hinaus variiert lokal die Zusammensetzung, da der Massentransport im Fall der carbothermischen Nitridierung des ZrO_2 über die Gasphase mittels CO/CO_2 erfolgt [128, 129].

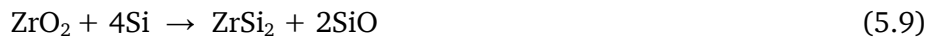
In Argonatmosphäre wandeln die SiCN/ZrO_2 -Nanokomposite während der Auslagerungen bei 1600°C in keramische $\text{SiC}/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite ($x \geq 0,36$) mit ZrSi_2 als Nebenprodukt um (Abbildung 5.12). Die Entwicklung wird von Massenverlust begleitet, der erkennbar höher als unter Stickstoffatmosphäre ausfällt (Tabelle 5.7). Die kristalline Phasenzusammensetzung des SiC/ZrC -1 Komposits entspricht in etwa der Phasenzusammensetzung aus den elementaranalytischen Daten, wobei der sehr geringe Sauerstoffgehalt vernachlässigt wird (Tabelle 5.8). Die Verfeinerung des Zirconiumcarbonitrids wird durch Verwendung von zwei Gitterparametern verbessert.

In den $\text{SiC}/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Kompositen ist Kohlenstoff carbidisch gebunden. Die intensive Bildung von β - SiC wird der carbothermischen Reduktion des Siliciumnitrids zugeschrieben. Folglich kann kein freier Kohlenstoff für die $\text{SiC}/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite mit Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Bildung des $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ wird angenommen durch carbothermische Nitridierung des ZrO_2 und durch direkte Umsetzung des ZrO_2 mit Siliciumnitrid zu erfolgen, so wie es für die Stickstoffatmosphäre beschrieben wird. Als Stickstoffquelle der carbothermischen Nitridierung kann die vollständige Zersetzung des Si_3N_4 dienen. Die Reaktion zwischen ZrO_2 und Si_3N_4 wird durch den erhöhten Massenverlust in Argonatmosphäre und durch die deutliche Abnahme des Siliciumgehalts angedeutet. Bei konstant angenommenem Zirconiumgehalt nimmt das Zr/Si -Verhältnis klar zu (Tabelle 5.4). Allerdings ist $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ aufgrund der Argonatmosphäre kohlenstoffreicher als in Stickstoffatmosphäre (Tabelle 5.8).

Tabelle 5.8: Phasenzusammensetzung der keramischen $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ - (in Stickstoffatmosphäre) und $\text{SiC}/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite (in Argonatmosphäre), die während der Auslagerungen der SiCN/ZrO_2 -Nanokomposite bei 1600°C entstehen. Die Ergebnisse basieren auf Elementaranalysen (EA) oder auf Rietveld-Verfeinerungen von Röntgenbeugungsmessungen (XRD). Bei der Zusammensetzung nach der Elementaranalyse wird eine formale Elementzuordnung ähnlich wie für die SiCN/ZrO_2 -Nanokomposite durchgeführt [66]. Für die $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite wird Stickstoff Silicium (Si_3N_4) und dem $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ zugeordnet, bevor $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ stöchiometrisch mit Kohlenstoff angereichert wird. Der Rest ist freier Kohlenstoff. Für die $\text{SiC}/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite wurde ein Gleichungssystem aufgestellt. Die Rietveld-Verfeinerungen bestimmen die $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Zusammensetzung anhand des verfeinerten Gitterparameters a_0 und die durchschnittlichen Kristallitgrößen. In den Klammern (°) ist die Bezeichnung der SiCN/ZrO_2 -Nanokomposite vor der Auslagerung angegeben.

Atmos- phäre	Komposit	Phasenzusammensetzung / wt%					$\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$		Kristallitgröße d / nm		
	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$	Methode	Si_3N_4	$\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$	C_{free}	m-ZrO ₂	a_0 / Å	mol%	Si_3N_4	$\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$	m-ZrO ₂
N_2	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrN-1}$ (SiZrCNO1°)	EA	71,2	28,2	1,2	-	-	$\text{ZrC}_{0.28}\text{N}_{0.72}$	-	-	-
		XRD	74,3	25,7	-	-	4,622	$\text{ZrC}_{0.38}\text{N}_{0.62}$ 66 4,601 $\text{ZrC}_{0.24}\text{N}_{0.76}$ 34	38	50	-
	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrN-2}$ (SiZrCNO2°)	XRD	50,4	48,2	-	1,4	4,576 ZrN 58 4,601 $\text{ZrC}_{0.20}\text{N}_{0.80}$ 42		29	54	50
	$\text{SiC}/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$	Methode	SiC	$\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$	ZrSi ₂	-	a_0 / Å	mol%	SiC	$\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$	ZrSi ₂
Ar	$\text{SiC}/\text{ZrC-1}$ (SiZrCNO1°)	EA	54,8	36,0	9,2		-	$\text{ZrC}_{0.49}\text{N}_{0.52}$	-	-	-
		XRD	55,5	32,5	12,0		4,642 $\text{ZrC}_{0.56}\text{N}_{0.44}$ 86 4,621 $\text{ZrC}_{0.37}\text{N}_{0.63}$ 14		116	126	225
	$\text{SiC}/\text{ZrC-2}$ (SiZrCNO2°)	XRD	18,4	63,5	18,1		4,619 $\text{ZrC}_{0.36}\text{N}_{0.64}$ 39 4,638 $\text{ZrC}_{0.52}\text{N}_{0.48}$ 61		96	91	96

Darüber hinaus entsteht bei der Umwandlung in die $\text{SiC}/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite eine kleine Menge ZrSi_2 als Nebenprodukt, dessen Bildung auf die Reaktion von Silicium mit ZrO_2 nach Gleichung 5.9 [137, 138] oder mit Zirkoniumcarbonitrid nach Gleichung 5.10 [139, 140] zurückgeführt werden kann. Flüssiges Silicium ist Zersetzungsprodukt des Siliciumnitrids (Glg. 3.4), wenn kein freier Kohlenstoff für eine SiC-Bildung zur Verfügung steht (Abbildung 5.8).



Die Phasenzusammensetzung der hochtemperaturstabilen keramischen $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ - und $\text{SiC}/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite wird über die Auslagerungsatmosphäre gesteuert, so dass die Umwandlung als thermodynamisch kontrolliert betrachtet werden kann. Die SiCN/ZrO_2 -Nanokomposite stellen daher einen alternativen präparativen Zugang zur Herstellung dieser Kompositmaterialien dar. In zwei neueren Veröffentlichungen wurden keramische Komposite auf vergleichbare Weise hergestellt. Mit einem Polycarbosilan und ZrC-Pulver wurde ein SiC/ZrC -Komposit synthetisiert [141]. Die Verwendung der Einkomponenten-Precursoren führt zu einer homogenen Verteilung der Phasen der hochtemperaturstabilen Nanokomposite [142, 143].

Üblicherweise werden keramische $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrN}$ - und SiC/ZrC -Komposite durch mechanisches Mischen ihrer Pulver hergestellt. Studien zur direkten Herstellung der Komposite finden sich dagegen kaum. In Stickstoffatmosphäre kann Zirkon mit Kohlenstoff zu $\text{ZrN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ -Kompositen [144] und unter inerter Atmosphäre zu ZrC/SiC -Kompositen umgesetzt werden [145]. Zudem können $\text{MN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ -Komposite in Stickstoffatmosphäre aus Übergangsmetallsiliciden (TiSi_2 , ZrSi_2 und Ti_5Si_3) bei Temperaturen um 1500°C gewonnen werden [146]. Da sich die Partikelgröße allerdings im Mikrometermaßstab bewegt, werden für eine Verdichtung beim Heißpressen hohe Temperaturen und Drücke benötigt [147, 148]. Precursor-basierte Methoden ermöglichen keramische Komposite bei niedrigeren Temperaturen herzustellen [131, 142, 143]. Als vielversprechend bei der Verwendung von Einkomponenten-Precursoren werden die Partikelgrößen im Nanometerbereich gewertet, so dass eine hohe Homogenität der Phasen erzielt werden kann [142, 143].

Nach TEM-Untersuchungen variiert die Partikelgröße der $\text{SiC}/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite hauptsächlich zwischen 250 - 500 nm. Vereinzelt finden sich Partikel von bis zu $2 \mu\text{m}$ (Abbildung 5.14). Die Partikelgrößen der $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite wurden hingegen nicht mit TEM bestimmt. Daher werden die beiden Systeme näherungsweise anhand der Kristallitgrößen verglichen, wenngleich sie die Partikelgrößen unterschätzen, wie sich anhand der Kristallitgröße der $\text{SiC}/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite (etwa 100 – 150 nm) zeigen lässt (Tabelle 5.8). Vereinfachend wird angenommen, dass die Partikelgrößen kleiner sind, je kleiner die Kristallitgrößen sind. Aufgrund der Kristallitgrößen der $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite ($x \leq 0,38$) um etwa 50 nm werden folglich kleinere Partikelgrößen für dieses System als für das $\text{SiC}/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -System angenommen.

Die unterschiedlichen Kristallgrößen werden trotz ähnlicher Umwandlungsprozesse auf die unterschiedlichen Nebenphasen zurückgeführt. Im Fall der $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite scheint das Wachstum der Kristallite durch die Präsenz des freien Kohlenstoffs gehemmt zu werden [66, 75, 80]. Im Fall der $\text{SiC}/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite ist freier Kohlenstoff hingegen nach der Umwandlung nicht mehr vorhanden. Zudem kann ZrSi_2 als Nebenprodukt das Wachstum beschleunigen, da es bei 1600°C flüssig sein kann [149]. Daher werden für die $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite kleinere Partikelgrößen als für die $\text{SiC}/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite angenommen.

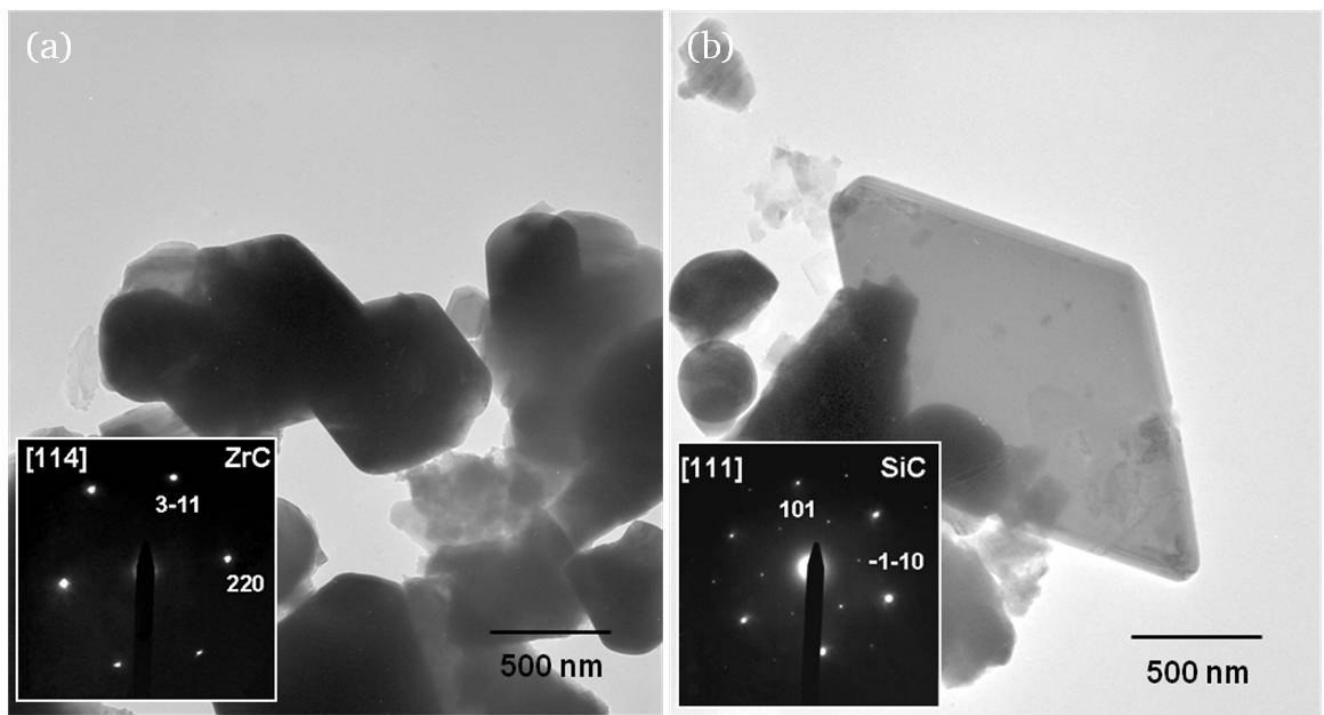


Abbildung 5.14: TEM-Hellfeldaufnahmen des in Argonatmosphäre hergestellten SiC/ZrC -1 Komposits. (a) Die Partikelgröße liegt in einem Bereich von 250 – 500 nm, (b) vereinzelt finden sich jedoch deutlich größere Partikel.

Zusammenfassung

Geeignete Einkomponenten-Precursoren (SiZrCNO) werden durch Reaktion des kommerziell erhältlichen HTT1800 mit Zirconium n-propoxid synthetisiert, um monolithische Polymer-abgeleitete keramische SiCN/ZrO_2 -Nanokomposite herzustellen. Die Modifizierung des Polysilazans findet an den N-H und Si-H-Gruppen statt.

Die Monolithe sind nach der Pyrolyse amorph und besitzen offene Porosität. Eine druck-assistierte Verdichtung war nicht möglich. Bei 1300°C kristallisieren sphärische ZrO_2 -Nanopartikel tetragonaler Modifikation, die eine Größe von etwa 10 – 20 nm besitzen und relativ homogen in der amorphen SiCN-Matrix verteilt sind. Der ZrO_2 -Gehalt beträgt bis zu 38wt%. In Folge der Modifizierung nimmt der Kohlenstoffgehalt ab, während der Anteil des freien Kohlenstoffs zunimmt, so dass Kohlenstoff hauptsächlich segregiert vorliegt.

Die Grenze der thermischen Stabilität hinsichtlich Zersetzung erreichen die SiCN/ZrO₂-Nanokomposite bei 1400°C. Zugleich entmischt in diesem Temperaturbereich die SiCN-Matrix, so dass lokal β -Si₃N₄, β -SiC und c-ZrC_xN_{1-x} in der noch größtenteils amorphen Matrix kristallisieren. Bei 1600°C wandeln die SiCN/ZrO₂-Nanokomposite in hochtemperaturstabile keramische Si₃N₄/ZrC_xN_{1-x}-Komposite mit β -SiC als Nebenphase (Auslagerung in Stickstoff) oder in SiC/ZrC_xN_{1-x}-Komposite mit ZrSi₂ als Nebenprodukt (Auslagerung in Argon) in starker Abhängigkeit der Atmosphäre um. Durch Reaktionen der ZrO₂-Nanopartikel mit der SiCN-Matrix bildet sich ZrC_xN_{1-x}. Solange freier Kohlenstoff präsent ist, wird die carbothermische Nitridierung von ZrO₂ bevorzugt. Bei Mangel an freiem Kohlenstoff reagieren die ZrO₂-Partikel mit Si₃N₄. Die Umwandlung wird durch die Atmosphäre thermodynamisch kontrolliert. Daher steht eine alternative präparative Möglichkeit zur Verfügung, um hochtemperaturstabile keramische Si₃N₄/ZrC_xN_{1-x}- oder SiC/ZrC_xN_{1-x}-Komposite zu synthetisieren.

5.2. Keramische $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ - und $\text{SiC}/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite

Die keramischen $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ - und $\text{SiC}/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite können vielversprechende Materialien für Hochtemperaturanwendungen sein. Nicht-oxidische Keramiken sind generell aufgrund ihres hohen kovalenten Bindungsanteils bekannt für ihre außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften bis zu sehr hohen Temperaturen [150, 151]. Besonders Boride, Carbide und Nitride der Übergangsmetalle (z.B. der Gruppe IV-Metalle) zeigen hohe Schmelzpunkte und hohe Härten bei ausreichender Festigkeit, sind allerdings nicht oxidationsbeständig [150, 152, 153]. Daher werden ihnen zur Verbesserung der Oxidationsresistenz Silica-bildende Materialien (Siliciumcarbid, Siliciumnitrid oder Metallsilicide z.B. MoSi_2) zugegeben, die bis etwa 1500°C eine langsam wachsende Passivierungsschicht aus Silica an den Oberflächen ausbilden können. Insbesondere MB_2/SiC -Komposite ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) mit etwa 20-30 Vol% SiC zeigen bis zu sehr hohen Temperaturen eine hohe Stabilität in oxidativer Atmosphäre und in aggressiven Umgebungen, weshalb sie als Ultrahochtemperatur-Keramiken (UHTC, ultrahigh temperature ceramic) bezeichnet werden [152, 154-158]. Entsprechend wird die Oxidationsresistenz von Zirkoniumnitrid verbessert, wenn es in eine schützende Matrix aus amorphem Si_3N_4 eingebettet wird [159].

Bezüglich Materialeigenschaften der keramischen Zr-Si-N- oder Zr-Si-C-Systeme ist bisher wenig veröffentlicht worden. Um gewisse Eigenschaften (Härte, Eindruck-Risszähigkeit $K_{\text{Ic-if}}$ und elektrische Leitfähigkeit) zu bestimmen, werden Monolithe benötigt. Daher wurden Experimente unternommen, um die SiC/ZrC - und $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrN}$ -Kompositpulver zu verdichten. Die pulverförmigen Komposite wurden fein gemahlen. Auf Sinteradditive wurde zunächst verzichtet. Konnte keine Verdichtung erzielt werden, wurden Sinteradditive zugegeben, um eine Verdichtung über das Flüssigphasensintern zu erzielen [160].

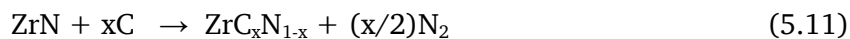
5.2.1. Monolithischer keramischer $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposit

Das $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrN}$ -Kompositpulver, das durch die Auslagerung des SiZrCNO1 -Komposits bei 1600°C unter Stickstoffatmosphäre hergestellt wird, kann mittels Heißpressen ohne Zugabe von Sinteradditiven nicht verdichtet werden, da Siliciumnitrid durch den hohen kovalenten Bindungsanteil sehr niedrige Selbstdiffusionskoeffizienten selbst bei hohen Temperaturen aufweist [151]. Eine thermische Aktivierung der Diffusion wird durch die Zersetzungstemperatur des Siliciumnitrids (1840°C) begrenzt [36]. Daher wurden insgesamt 5 wt% Sinteradditive in Form einer Mischung aus Yttriumoxid (Y_2O_3 : 42 wt%) und des Spinells MgAl_2O_4 (58 wt%) zugegeben. Die Sinteradditive bilden zusammen mit der kleinen Silicamenge des Kompositpulvers (1 mol% bzw. 0,5 wt%, Tabelle 5.4) niedrig-schmelzende Eutektika während des Heißpressens aus [44, 45, 161]. In den Y-Si-Al-O- und Y-Si-Al-O-N-Systemen liegt die niedrigste eutektische Temperatur bei 1350°C [162, 163]. Die eutektische Temperatur binärer

Oxide ist höher, aber immer noch deutlich unter der Heißpresstemperatur von 1770°C, z.B. 1660°C für Y₂O₃-SiO₂ [163] oder 1543°C für MgO-SiO₂ [164].

5.2.1.1. Zusammensetzung und Mikrostruktur

Mit den Sinteradditiven wird das Si₃N₄/ZrN-Kompositpulver zu einem relativ dichten Monolith heißgepresst, der eine offene Porosität von 2,5 % und eine archimedische Dichte von 3,53 g cm⁻³ besitzt. Während des Heißpressens bildet sich eine geringe Menge β-SiC, die der carbothermischen Reduktion des Siliciumnitrids mit verbliebenem freiem Kohlenstoff zugeschrieben wird. Zudem verliert Zirkoniumcarbonitrid durch das Heißpressen etwas Stickstoff und wird dadurch homogener, so dass sich ZrC_xN_{1-x} in der Rietveld-Verfeinerung mit einem Gitterparameter beschreiben lässt. Die Stickstoffverarmung wird einer carbothermischen Reaktion gemäß Gleichung 5.11 zugeschrieben, wie sie auch an Titanium- oder Hafniumcarbonitriden eintritt [65, 143]. Vermutlich wird die carbothermische Reaktion durch die kohlenstoffhaltige Umgebung der Probe (Graphitfolie auf den Graphitstempeln und an der Innenwand der Graphitmatrize) während des Heißpressens begünstigt



Die Sinteradditive sind Bestandteil der amorphen Glasphase, die sich an den Korngrenzen wiederfindet [44, 45, 160, 165, 166]. Ihr Anteil am Komposit mit 5 wt% wird als konstant betrachtet. Mit den Dichten der kristallinen Phasen ($\rho(\text{Si}_3\text{N}_4) = 3,19 \text{ g cm}^{-3}$ [44], $\rho(\text{SiC}) = 3,20 \text{ g cm}^{-3}$ [36] und $\rho(\text{ZrC}_{0.43}\text{N}_{0.57}) = 6,92 \text{ g cm}^{-3}$ [133]) sowie mit einer Dichte für die amorphe Glasphase ($\rho(\text{Y-SiAlON}) = 3,78 \text{ g cm}^{-3}$ [162]) wird die Phasenzusammensetzung des Si₃N₄/ZrN-Komposits in Volumenanteilen unter Vernachlässigung der geringen Porosität abgeschätzt (Tabelle 5.9).

Tabelle 5.9: Archimedische Dichte, offene Porosität und Phasenzusammensetzung des Si₃N₄/ZrN-Komposits.

Si ₃ N ₄ /ZrC _{0.46} N _{0.54}	$\rho_{\text{arch.}}$ g cm ⁻³	P _{op} Vol%	Phasenzusammensetzung			
			Einheit	Si ₃ N ₄	ZrC _{0.46} N _{0.54}	SiC
				Sinteradd.		
	3,53	2,5	wt. %	64	24	7
			Vol. %	74	13	8

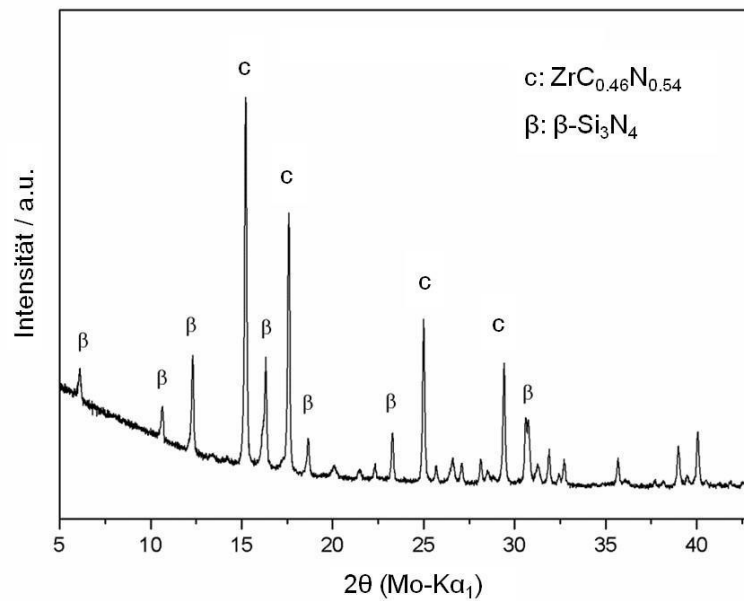


Abbildung 5.15: Röntgenbeugungs-Pulverdiagramm des monolithischen keramischen Si₃N₄/ZrC_{0.46}N_{0.54}-Komposits.

Das Gefüge des Komposits wurde mittels REM an Querschliffen untersucht, die zuvor mit einem Plasma des Gasmisches CF₄/O₂ geätzt wurden. Das Plasma greift selektiv die kristallinen Siliciumnitridkörner an, so dass sich ein Tiefenkontrast im SE-Modus ergibt, mit dem leicht zwischen den kristallinen Si₃N₄-Körnern und den amorphen Korngrenzen unterschieden werden kann [167]. Im BSE-Modus können die hell erscheinenden ZrC_{0.46}N_{0.54}-Partikel aufgrund des Phasenkontrasts von der dunkel erscheinenden Si₃N₄-basierten Matrix unterschieden werden (Abbildung 5.16).

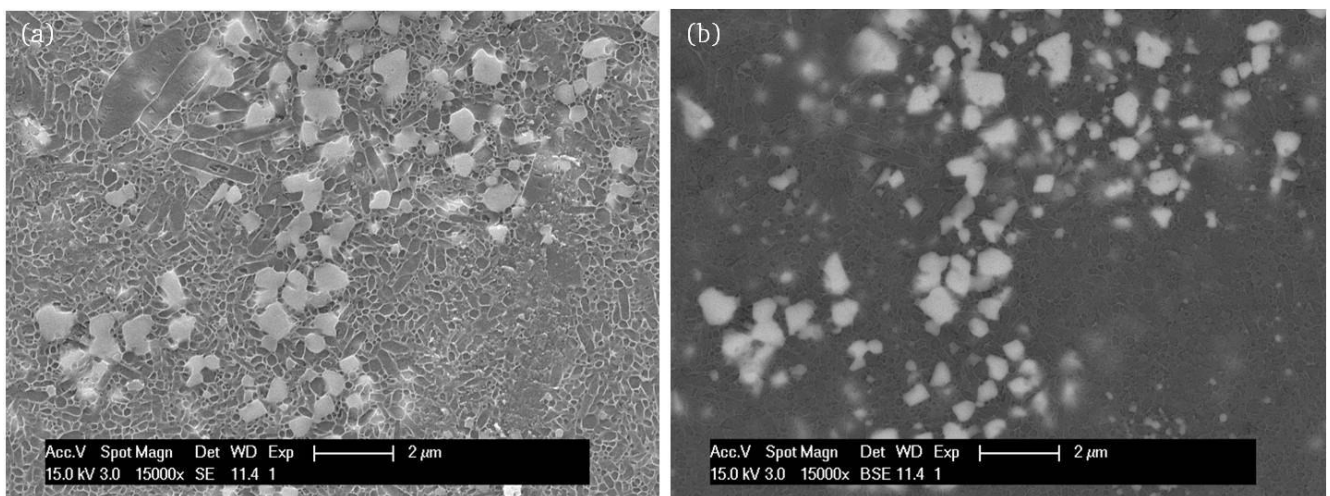


Abbildung 5.16: Gefüge des Si₃N₄/ZrC_{0.46}N_{0.54}-Komposits (a) im SE-Modus und (b) im BSE-Modus.

Das Kompositgefüge ist sehr feinkörnig und besteht aus einer Matrix kleiner Si_3N_4 -Körner mit einer Größe bis etwa 500 nm, wenngleich eine durchschnittliche Korngröße schwer abgeschätzt werden kann. Größtenteils sind die Si_3N_4 -Körner sphärisch geformt, einige erstrecken sich aber auch länglich. Flüssigphasengesintertes Si_3N_4 hingegen, dem ein α -Modifikation-basiertes Ausgangspulver zu Grunde liegt, weist charakteristisch langgestreckte β - Si_3N_4 -Whisker mit hohem Aspektverhältnis (d.h. Länge- zu Breiterehältnis ≥ 10) auf [44]. In den Eutektika der Sinteradditive löst sich die α -Modifikation bevorzugt auf und kristallisiert als β -Modifikation an den wenigen β - Si_3N_4 Partikeln des Ausgangspulvers wieder aus. Da das Wachstum der Whisker in die kristallographische c-Richtung gegenüber den anderen Kristalloberflächen beschleunigt ist, entstehen während des Sinterns (bzw. Heißpressens) aufgrund dieser Phasenumwandlung langgestreckte Si_3N_4 -Whisker [44, 160]. Die Auflösung der β -Modifikation in der flüssigen Phase wird dagegen als vernachlässigbar betrachtet, so dass die Bildung von Whisker bei der Verdichtung eines β - Si_3N_4 -basierten Pulvers ausbleibt [168]. Das feinkörnige und gleichförmige Gefüge wird daher der alleinigen Präsenz der β -Modifikation in dem $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrN}$ -Kompositpulver zugeordnet. Nur vereinzelt finden sich länglich gestreckte Siliciumnitridkörner (2-3 μm) mit einem geringen Aspektverhältnis (ca. 2-3, Abbildung 5.16).

Die $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Körner haben idealisiert sphärische Form und sind aufgrund eines Durchmessers von etwa 0,5 – 1 μm größer als die Si_3N_4 -Körner. Zum Teil sind sie lokal angereichert, liegen aber nicht als zusammenhängendes $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Netzwerk vor (Abbildung 5.16). Darüber hinaus scheint das Heißpressen bzw. die Verdichtung von Kornwachstum begleitet zu werden.

5.2.1.2. Mechanische Eigenschaften

Die Mikrohärte und die Eindruck-Bruchzähigkeit $K_{\text{IC-If}}$ des $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_{0,46}\text{N}_{0,54}$ -Komposits wurden mittels Vickers-Härteprüfung untersucht. Dabei wurde eine genormte Diamantspitze des Vickers-Intenders unter verschiedenen Lasten (HV 5, 10 und 20) in den Komposit gedrückt. Die Größe eines Eindrucks wird standardmäßig über seine Diagonalen vermessen. In Verbindung mit der aufgebrachten Last wird nach Gleichung 4.5 die Härte eines Materials bestimmt.

Die Mikrohärte des $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_{0,46}\text{N}_{0,54}$ -Komposits beträgt 18,9 GPa (HV 10) und nimmt mit steigender Last etwas ab (Tabelle 5.10). Wegen des hohen Volumenanteils von β - Si_3N_4 (74 Vol%) wird die Härte des Komposits mit der von heißgepresstem Siliciumnitrid (12,9 – 19,7 GPa [170, 171]) verglichen. Aufgrund des feinkörnigen Gefüges sowie der härteren Phasen $\text{ZrC}_{0,46}\text{N}_{0,54}$ ($\text{ZrC}_{0,6}\text{N}_{0,4}$: 21 GPa [133, 150]) und SiC (23,5 - 28 GPa [45]) befindet sich die Härte des Komposits am oberen Ende der Härteskala von heißgepresstem Siliciumnitrid. Die Streuung der Härtewerte wird auf verschiedene Gründe wie Porosität, Präsenz der amorphen Phasengrenze und lokale Unterschiede der Zusammensetzung zurückgeführt.

Tabelle 5.10: Vickers-Härte H_V , Eindruck-Bruchzähigkeit K_{Ic-If} , Eindrucks-Diagonale d und Defektlänge c eines Vickers-Eindrucks (nach Abbildung 4.2) für den Si_3N_4/ZrN -Komposit. Das Kriterium $c/a \leq 3,5$ für das Vorliegen von Palmqvist-Rissen wird erfüllt.

HV	H_V / GPa	$K_{Ic-If} / \text{MPa} \sqrt{m}$	$d / \mu\text{m}$	$c / \mu\text{m}$	c/a
5	19,0 ($\pm 0,4$)	keine Risse			
10	18,9 ($\pm 0,4$)	6,5 ($\pm 0,5$)	30,8	47,0	1,46
20	17,8 ($\pm 0,3$)	-			

Bei Eindruckslasten von HV 10 bilden sich Risse, die sich ausgehend von den vier Ecken (oder aus deren Nähe) des quadratischen Vickers-Eindrucks an der Probenoberfläche erstrecken (Abbildung 4.2). Die Risse entstehen als Folge der Spannungen, die durch einen Vickers-Eindruck eingebracht, nicht aber durch plastische Deformation abgebaut werden können. Sie sind daher charakteristisch für spröde Materialien. Basierend auf der VIF-Methode (VIF, vickers indentation fracture) werden die Risslängen nach Gleichung 4.6 mit der Last des Vickers-Eindrucks in Beziehung gesetzt, um die Eindruck-Bruchzähigkeit K_{Ic-If} zu bestimmen. Sie ist ebenso wie die Bruchzähigkeit K_{Ic} ein Maß für den Widerstand eines Materials gegen instabilen Rissfortschritt, wenngleich sie ihr nicht entspricht, da die Bruchzähigkeit mittels standardisierter Verfahren an Biegebruchstäbchen bestimmt wird [172, 173], zu deren Herstellung die Menge des Si_3N_4/ZrN -Kompositpulvers jedoch bei weitem nicht ausreichte. Allerdings vermag die Eindruck-Bruchzähigkeit die Größenordnung der Bruchzähigkeit einzuordnen. Zur Bestimmung von K_{Ic-If} wurde die Defektlänge c an symmetrischen Vickers-Eindrücken vermessen (Abbildung 4.2). In Betracht werden nur Vickers-Eindrücke gezogen, die an allen vier Ecken des Vickers-Eindrucks Risse haben. Die Eindruck-Bruchzähigkeit K_{Ic-If} berechnet sich nach Gleichung 4.6, die von Niihara et. al. für das Vorliegen von Palmqvist-Rissen vorgeschlagen wurde [100]. Palmqvist-Risse entstehen bei mäßigen Lasten (wie HV 10) und verlaufen unter der Probenoberfläche ausgehend von der Ecke eines Vickers-Eindrucks radial in das Material (Abbildung 4.2) [172]. Das Vorliegen von Palmqvist-Rissen bzw. von der Gültigkeit der Gleichung 4.6 wird durch die Erfüllung des Kriteriums $c/a < 3,5$ angezeigt [99, 100].

Der E-Modul des Si_3N_4/ZrN -Komposits wird aufgrund des hohen β - Si_3N_4 Volumenanteils mit dem von heißgepresstem Siliciumnitrid (320 GPa) abgeschätzt [99, 174, 175], so dass die Eindruck-Bruchzähigkeit des Si_3N_4/ZrN -Komposits zu $6,3 \text{ MPa} \sqrt{m}$ (HV 10) bestimmt wird. Eine gewisse Streuung von K_{Ic-If} ist aufgrund der optischen Vermessung der Risslängen nicht unüblich. Während bei der Vermessung eines Risses ein geradliniger Verlauf bis zur Risspitze angenommen wird, kann ein mäanderförmiger Riss deutlich länger sein. Zudem können die Porosität und die Präsenz der amorphen Korngrenze zur Streuung von K_{Ic-If} beitragen.

Wenngleich die Eindruck-Bruchzähigkeit K_{Ic-If} nicht mit der Bruchzähigkeit identisch ist, wird sie mit der Bruchzähigkeit von Siliciumnitrid verglichen, um den Wert des Komposits einordnen zu können.

Die Bruchzähigkeit von gesintertem Si_3N_4 beträgt $3\text{-}6 \text{ MPa}\sqrt{m}$. Mit steigendem Anteil der $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Whisker im Gefüge („in-situ toughening“) nimmt die Bruchzähigkeit zu [44, 150]. Tendenziell hat heißgepresstes Si_3N_4 daher eine höhere Bruchzähigkeit als gesintertes Si_3N_4 . Durch kontrollierte Temperaturbehandlung kann das Aspektverhältnis der Whisker (≥ 10) weiter gesteigert werden bzw. die Bruchzähigkeit auf $8\text{ - }12 \text{ MPa}\sqrt{m}$ erhöht werden. In Anbetracht der Mikrostruktur wird für den $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrN}$ -Komposit eine Bruchzähigkeit im Bereich der Eindruck-Bruchzähigkeit erwartet. Zwar können Rissverstärkungsmechanismen der Si_3N_4 -Whisker in dem eher gleichförmigen Gefüge nicht so dominant auftreten, allerdings wird aufgrund möglicher Rißableckung durch die eingelagerten Phasen $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ und SiC mit einem positiven Effekt auf die Bruchzähigkeit gerechnet.

5.2.1.3. Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit des $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrC}_{0,46}\text{N}_{0,54}$ -Komposits wurde mit der Vier-Punkt-Messung nach der van-der Pauw Methode untersucht. In dem Komposit stellt Zirkoniumcarbonitrid mit Abstand die Phase mit der höchsten elektrischen Leitfähigkeit σ , die abhängig vom Stickstoffanteil ist (ZrC : $1,4 \cdot 10^4 \text{ S cm}^{-1}$, ZrN : $7,4 \cdot 10^4 \text{ S cm}^{-1}$) [133, 146]. Um mehrere Größenordnungen niedriger liegt die elektrische Leitfähigkeit von SiC ($0,5\text{ - }5 \text{ S cm}^{-1}$) [176, 177], während Siliciumnitrid und die amorphe Korngrenze Isolatoren sind.

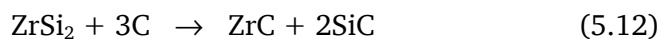
Eine in eine isolierende Matrix eingebettete leitfähige Phase ist nur elektrisch leitfähig, wenn eine Perkulationsstruktur gegeben ist, d.h. ein zusammenhängendes Netzwerk der leitfähigen Phase, das sich durch die gesamte isolierende Matrix erstreckt. Den Volumenanteil der leitfähigen Phase, ab dem elektrische Leitung einsetzt, gibt die Perkulationsschwelle an. Theoretisch liegt sie bei 16 Vol% für ein Modell aus harten und gleichgroßen Kugeln, die sich gegenseitig berühren und willkürlich in einem regulären Gitter angeordnet sind [178]. In der Praxis ist die Perkulationsschwelle allerdings meist größer als 16 Vol%, da leitfähige Kugeln zwar sehr nahe zueinander benachbart sein können und dennoch keinen Kontakt haben, so dass das Netzwerk unterbrochen ist [178]. Für den $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrN}$ -Komposit wird keine elektrische Leitfähigkeit gemessen. Der auf 13 Vol% geschätzte Anteil des leitfähigen $\text{ZrC}_{0,46}\text{N}_{0,54}$ liegt bereits unter der Perkulationsschwelle des Kugelmodells. In Übereinstimmung mit den REM-Aufnahmen liegt ein zusammenhängendes $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Netzwerk auch nicht vor, sondern die $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Partikel sind isoliert (Abbildung 5.16). Zudem nimmt mit steigender Kugelgröße der leitfähigen Phase die Perkulationsschwelle stark zu, wenn die Kugelgröße der isolierenden Phase konstant bleibt [178, 179]. Da die $\text{ZrC}_{0,46}\text{N}_{0,54}$ -Partikel größer sind als die Si_3N_4 -Körner, wird für den $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrN}$ -Komposit eine Perkulationsschwelle oberhalb von 16 Vol% erwartet.

5.2.2. Monolithische keramische SiC/ZrC_xN_{1-x}-Komposite

Die SiC/ZrC_xN_{1-x}-Komposite ($0,36 \leq x \leq 1$) werden ohne Sinteradditive bei 1750°C heißgepresst, um eine Verdichtung über das Nebenprodukt ZrSi₂ zu erzielen, das sich laut Si-Zr-Phasendiagramm bei 1620°C peritektisch zu β -SiZr und einer flüssigen Phase zersetzt [149]. Während des Heißpressens liegt folglich eine flüssige Phase vor, die den Massentransport beschleunigen kann [160, 180] und Poren zu füllen vermag. Die Verdichtung bleibt aber gering, was sich in einer offenen Porosität von nahezu 30 % widerspiegelt (Tabelle 5.11). Mit höherem ZrSi₂-Gehalt verbessert sich allerdings die Verdichtung der SiC/ZrC_xN_{1-x}-Komposite, erkennbar in der geringeren offenen Porosität.

5.2.2.1. Zusammensetzung und Mikrostruktur

Durch das Heißpressen nimmt der ZrSi₂-Gehalt ab, während der SiC- und der ZrC_xN_{1-x}-Anteil leicht zunehmen (Vergleiche Tabelle 5.4 und Tabelle 5.11). Die Gehaltsänderungen scheinen mit der Instabilität von ZrSi₂ bei Anwesenheit von Kohlenstoff unter hohen Temperaturen nach Gleichung 5.12 in Zusammenhang zu stehen [181]. Die hergestellten SiC/ZrC_xN_{1-x}-Komposite enthalten jedoch keinen freien Kohlenstoff (Tabelle 5.4). Daher wird angenommen, dass Kohlenstoff aus dem Graphitpresswerkzeug bereit gestellt wird. Die Pressstempel und die Innenseite der Pressmatrize (Innendurchmesser 10 mm) werden mit Graphitfolie ausgekleidet. Ein weiteres Indiz für die carbothermische Umsetzung des ZrSi₂ ist die Zunahme des Kohlenstoffgehalts im Zirkoniumcarbonitrid.



Unter Vernachlässigung der offenen Porosität und mit den Dichten der kristallinen Phasen ($\rho(\text{SiC}) = 3,20 \text{ g cm}^{-3}$ [36], $\rho(\text{ZrC}_{0,61}\text{N}_{0,39}) = 6,65 \text{ g cm}^{-3}$ [133] und $\rho(\text{ZrSi}_2) = 4,88 \text{ g cm}^{-3}$ [182]) wird die Phasenzusammensetzung der SiC/ZrC_xN_{1-x}-Komposite in Volumenanteile umgerechnet (Tabelle 5.11). Der Zirkoniumcarbonitrid-Gehalt der SiC/ZrC_xN_{1-x}-Komposite übersteigt deutlich den des Si₃N₄/ZrC_{0,46}N_{0,54}-Komposits.

Tabelle 5.11: Archimedische Dichte, offene Porosität, ZrC_xN_{1-x}-Zusammensetzung, kristalline Phasenzusammensetzung (d.h. ohne offene Porosität) und elektrische Leitfähigkeit der SiC/ZrC_xN_{1-x}-Komposite.

Komposit	$\rho_{\text{arch.}}$ g cm ⁻³	P_{op} Vol%	ZrC _x N _{1-x}	Zusammensetzung				σ S cm ⁻¹
				Einheit	SiC	ZrC _x N _{1-x}	ZrSi ₂	
SiC/ZrC-1	3,86	31,7	ZrC _{0,59} N _{0,41}	wt%	61	32	7	882 (\pm 65)
				Vol%	75	19	6	
SiC/ZrC-2	5,13	23,8	ZrC _{0,64} N _{0,36}	wt%	23	76	1	5002 (\pm 853)
				Vol%	38	61	1	

Der SiC/ZrC-1 Komposit zeigt ein unregelmäßiges Netzwerk von miteinander verbundenen Kristallen und zahlreichen Poren (Abbildung 5.17). Die Kristallgröße variiert im niedrigen einstelligen Mikrometerbereich bis zu etwa 5 μm . Mit dem Heißpressen ist folglich eine Kornvergrößerung verbunden. Die meisten SiC-Partikel sind größer als die $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Partikel. Zum einen scheint dies bereits der Fall des hergestellten Kompositpulvers zu sein (Abbildung 5.14), zum anderen widerstehen ZrC-Partikel einer Kornvergrößerung besser als SiC-Partikel [183]. Im BSE-Modus kann aufgrund des Phasenkontrasts zwischen Siliciumcarbid, das dunkel erscheint, und $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ oder ZrSi_2 unterschieden werden. Insgesamt sind die Phasen willkürlich in der porösen Struktur angeordnet. Der SiC/ZrC-2 Komposit kann jedoch im Vergleich zu dem SiC/ZrC-1 Komposit aufgrund seiner höheren Dichte bzw. kleineren Poren als homogener beschrieben werden (Abbildung 5.17b). Darüber hinaus in dem SiC/ZrC-2 Komposit das Zirkoniumcarbonitrid mit seinem 61 Vol%-Volumenanteil die Matrixphase, in die das Siliciumcarbid eingebettet ist (Abbildung 5.17c,d).

5.2.2.2. Elektrische Leitfähigkeit

Die SiC/ZrC_xN_{1-x}-Komposite zeigen eine gute elektrische Leitfähigkeit von bis zu 5000 S cm⁻¹ (Tabelle 5.11). Zirkoniumcarbid (1,4·10⁴ S cm⁻¹ [133]) besitzt eine deutlich größere elektrische Leitfähigkeit als SiC (5 S cm⁻¹ [177]) oder auch ZrSi₂ (20 – 30 S cm⁻¹ [146]).

Die elektrische Leitfähigkeit des SiC/ZrC-1 Komposits von knapp 900 S cm⁻¹ zeigt ein zusammenhängendes leitfähiges ZrC_xN_{1-x}-Netzwerk an, wenngleich ein solches im BSE-Modus nicht nachgewiesen werden kann (Abbildung 5.17a). Mit 18 Vol% ist der ZrC_xN_{1-x}-Anteil knapp über der 16 Vol%-Perkolationsschwelle des harten Kugelmodells. Der ZrSi₂-Anteil erhöht den Anteil der leitfähigen Phasen auf 24 Vol%. Aufgrund des höheren ZrC_xN_{1-x}-Gehalts und des dichteren ZrC_xN_{1-x}-Netzwerks erhöht sich die elektrische Leitfähigkeit des SiC/ZrC-2 Komposits auf 5000 S cm⁻¹ (Abbildung 5.17c,d), wird aber zugleich von Porosität und dem SiC-Anteil beschränkt [146]. Zu beachten ist, dass die Voraussetzung dichter Proben der van-der-Pauw-Methode aufgrund der Porosität nicht erfüllt wird. Die experimentell bestimmten elektrischen Leitfähigkeiten der SiC/ZrC_xN_{1-x}-Komposite werden daher nicht als absolute Werte verstanden, sondern dienen einer Einordnung. Vorrangiges Ziel war festzustellen, ob die SiC/ZrC_xN_{1-x}-Komposite elektrisch leitfähig sind.

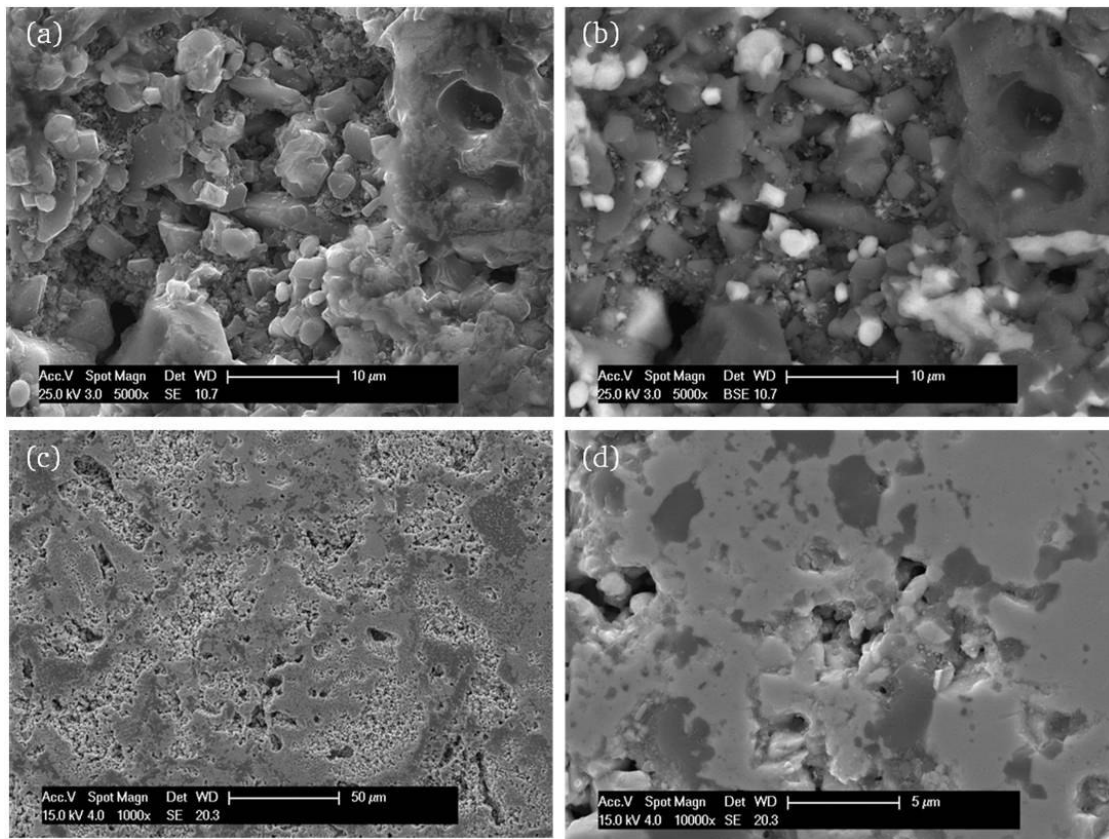


Abbildung 5.17: Die poröse Mikrostruktur des SiC/ZrC-1 Komposits (a) im SE- und (b) im BSE-Modus. Im Vergleich dazu die dichtere Mikrostruktur des SiC/ZrC-2 Komposits (c) im SE- und (d) im BSE-Modus.

Zusammenfassung

Der $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrN}$ -Komposit wurde mit Sinteradditiven zu einem keramischen Monolith heißgepresst. Das feinkörnige und relativ einheitliche Gefüge wird der alleinigen Präsenz der β -Modifikation des Si_3N_4 in dem Kompositpulver zugeschrieben. Nur vereinzelt finden sich längliche Si_3N_4 -Körner, deren Aspektverhältnis jedoch meist gering ausfällt. In die β - Si_3N_4 -basierte Matrix sind annähernd sphärische $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Partikel und eine geringe Menge nanokristallines SiC eingebettet. In Kombination mit dem feinkörnigen Gefüge ergibt sich eine Härte von 18,9 GPa (HV10), die sich im oberen Bereich heißgepressten Siliciumnitrids befindet. Die Eindruck-Risszähigkeit $K_{\text{Ic-if}}$ beträgt $6,3 \text{ MPa} \sqrt{m}$ (HV10). Elektrische Leitfähigkeit zeigt der Komposit nicht. Der Volumenanteil des gut leitfähigen $\text{ZrC}_{0,46}\text{N}_{0,54}$ reicht für ein Perkulationsnetzwerk nicht aus.

Die $\text{SiC}/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite wurden ohne Sinteradditive aufgrund der Nebenphase ZrSi_2 verdichtet, die unter den Heißpressbedingungen flüssig wird. Die Verdichtung fällt gering aus, was sich in hoher Porosität widerspiegelt. Dennoch zeigen die $\text{SiC}/\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Komposite eine gute elektrische Leitfähigkeit aufgrund vorhandener $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ -Netzwerke.

5.3. SiOC/ZrO₂-Nanokomposite

In diesem Kapitel wird die Herstellung, die Charakterisierung und das Materialverhalten monolithischer keramischer SiOC/ZrO₂-Nanokomposite diskutiert, die aus Polymethylsilsesquioxan-basierten SiZrOC-Precursoren hergestellt wurden. Hierzu werden die SiZrOC-Precursoren zu keramische Pulver pyrolysiert, um sie nachfolgend durch Heißpressen zu SiOC/ZrO₂-Monolithe zu verdichten. Darüber hinaus werden das thermochemische Materialverhalten, d.h. die Hochtemperaturstabilität, das hydrothermale Korrosions- sowie das Oxidationsverhalten, und thermomechanische Eigenschaften der Nanokomposite untersucht.

5.3.1. Chemische Modifizierung des Polysiloxans

Die Herstellung der ternären SiOC-Keramik erfolgt basierend auf dem kommerziell erhältlichen Belsil® PMS (Polymethylsilsesquioxan) MK, dessen chemische Struktur in Abbildung 5.19 dargestellt ist. Das PMS kann an seinen Hydroxy- und Ethoxy-Gruppen thermisch unter Wasserabspaltung zu einem dreidimensionalen Duroplasten vernetzen (Abbildung 5.19). Im FT-IR Spektrum werden die beiden funktionellen Gruppen des PMS durch die breite Bande bei etwa 3600 cm⁻¹ gekennzeichnet, die der Streckschwingung der O-H-Gruppe [$\nu(\text{O-H})$] zugeordnet wird [184] (Abbildung 5.18). Desweiteren finden sich Banden in Übereinstimmung mit der chemischen Struktur des PMS. Die Bande bei 2975 cm⁻¹ [$\nu(\text{CH}_3)$] charakterisiert die Methylgruppe sowie die Banden bei 1276 cm⁻¹ [$\delta(\text{SiCH}_3)$], 865 cm⁻¹ [$\rho_s(\text{SiCH}_3)$] und 800 cm⁻¹ [$\nu_{\text{as}}(\text{Si-C})$, $\rho_{\text{as}}(\text{SiCH}_3)$] die Si-CH₃ Einheit. Der breite Bandenbereich (1030 – 1080 cm⁻¹) führt sich auf die Überlappung der Banden der Si-O-C Einheiten (1025 cm⁻¹) und des Silica-Netzwerks (Si-O-Si: 1080 cm⁻¹) zurück [184, 185]. Die keramischen SiOC/ZrO₂-Nanokomposite werden aus SiZrOC-Precursoren abgeleitet, die durch eine chemische Modifizierung des PMS mit Zirkonium *n*-propoxid in Argonatmosphäre unter Kühlung (ca. – 70°C) synthetisiert wurden. FT-IR Untersuchungen des Zirkonium *n*-propoxid-modifizierten PMS zeigen eine zusätzliche Bande bei ca. 950 cm⁻¹ im Vergleich zum unmodifizierten PMS (Abbildung 5.18b). Zwar wird bei etwa 900 cm⁻¹ auch die Absorptionsbande für die Streckschwingung der Si-OH Gruppe erwartet, die mit der charakteristisch breiten O-H-Bande bei 3600 cm⁻¹ kombiniert wird [185]. Da diese Bande jedoch fehlt, wird die Absorptionsbande bei 950 cm⁻¹ der Si-O-Zr Einheit zugeordnet und als starkes Indiz für die chemische Modifizierung des PMS gewertet [186, 187]. Das Alkoxid reagiert mit der Hydroxygruppe des PMS unter Abspaltung von Propanol [39, 60] (Abbildung 5.19).

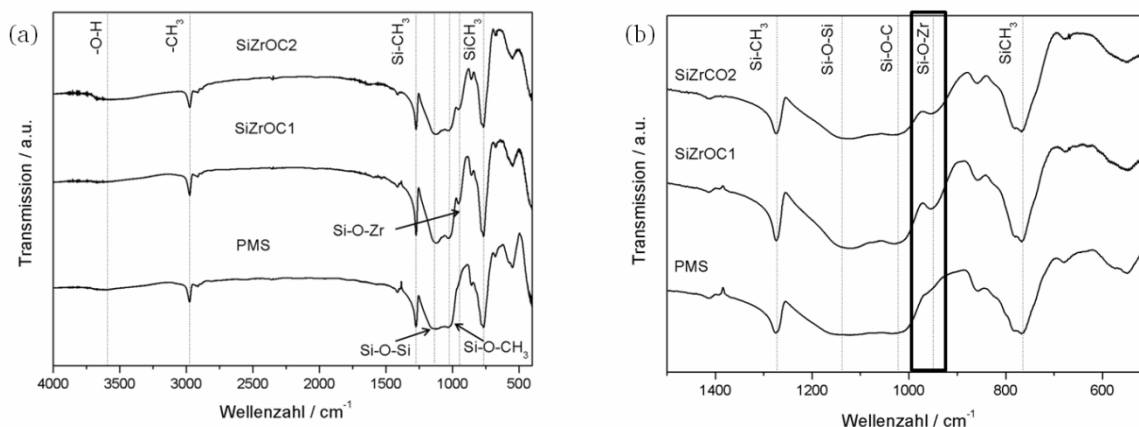


Abbildung 5.18: FTIR-Spektren des PMS und der Zirkonium *n*-propoxid-modifizierten SiZrOC-Precursoren (a) im gesamten Spektralbereich und (b) in einem vergrößerten Bereich mit der zusätzlichen Si-O-Zr Bande bei etwa 950 cm⁻¹.

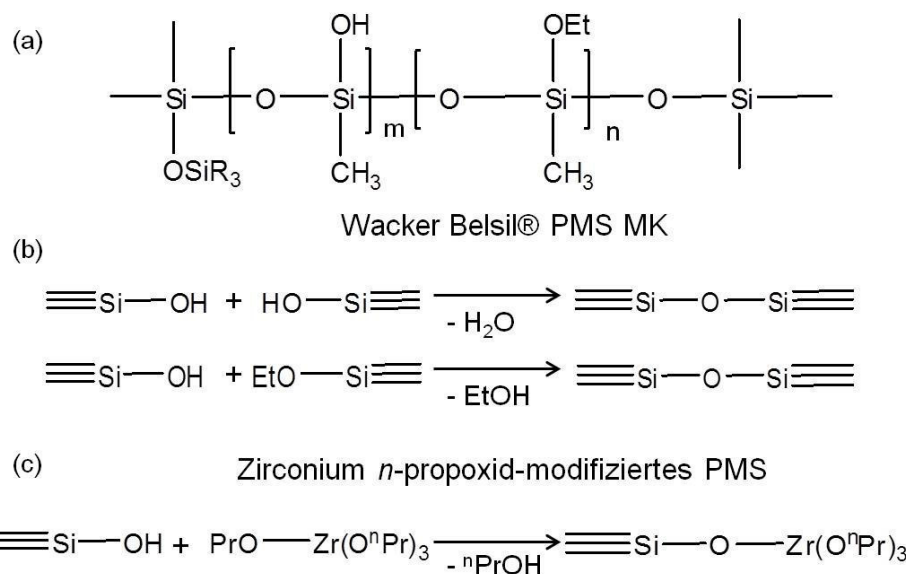


Abbildung 5.19: (a) Molekulare Struktur des Wacker Belsil® PMS MK und (b) mögliche Vernetzungsreaktionen des PMS. (c) Das Zirkonium *n*-propoxid-modifizierte PMS kann zusätzlich unter Abspaltung von 1-Propanol vernetzen.

Die Polymer-Keramik-Umwandlung der PMS-basierten Precursoren ist nach TG-Untersuchungen bei 900°C abgeschlossen [39]. Daher wurden die PMS-basierten Precursoren in Argonatmosphäre bei 900°C (2 h) zu keramische SiOC- oder SiZrOC-Pulver pyrolysiert. Die keramische Ausbeute des ternären SiOC beträgt 84 %. Mit steigendem Zr(OⁿPr)₄-Modifizierungsgrad nimmt die Ausbeute über 71 % (SiZrOC1) auf 64 % (SiZrOC2) ab, da Zirkonium *n*-propoxid (327,57 g mol⁻¹) bei der Umwandlung zu ZrO₂ (123,22 g mol⁻¹) aufgrund des hohen organischen Anteils nur eine Ausbeute von 37,6 % aufweist. Andererseits legen die keramischen Ausbeuten eine verbesserte Vernetzung durch die chemische Modifizierung nahe. Eine rein physikalische Mischung beider Substanzen lässt keramische Ausbeuten von nur 70 % (SiZrOC1) oder 61 % (SiZrOC2) erwarten.

Die SiOC-basierten Pulver wurden gemahlen, gesiebt ($< 32 \mu\text{m}$) und anschließend unter Last von 30 MPa bei bis zu 1600°C heißgepresst. Das ternäre SiOC und die SiOC/ ZrO_2 -Nanokomposite wurden als dichte Monolithe ohne Makrodefekte wie Risse erhalten. Folglich findet sich die archimedische Dichte des ternären SiOC mit $2,31 \text{ g cm}^{-3}$ im oberen Bereich der Dichteskala für dichtes SiOC (2,20 bis $2,35 \text{ g cm}^{-3}$ [33, 83, 98, 188, 189], Tabelle 5.12) wieder. Die Monolithe zeigen kaum Porosität. Geschlossene Poren treten nur vereinzelt auf und sind meist nicht größer als $1\text{-}2 \mu\text{m}$ (Abbildung 5.20). Und im Gegensatz zu pyrolysierten Proben kann die offene Porosität der Monolithe ($P_{\text{op}} \leq 0,2 \%$, Tabelle 5.12) vernachlässigt werden [39, 60].

Die Untersuchungen des hydrothermalen Korrosions- und Oxidationsverhalten sowie der thermomechanischen Eigenschaften (thermischer Ausdehnungskoeffizient, Kriechverhalten) benötigt dichte Proben. Zum einen lässt sich dann in guter Näherung die Oberfläche der Komposite anhand der geometrischen Oberfläche eines Probenkörpers abschätzen, die mit aggressiven Medien chemisch oder physikalisch wechselwirken kann, während diese Näherung für Proben mit hoher offener Porosität sehr unpräzise sein kann. Zum anderen können poröse Materialien bei hohen Temperaturen verdichten [46, 111], was die Bestimmung thermomechanischer Eigenschaften verfälscht.

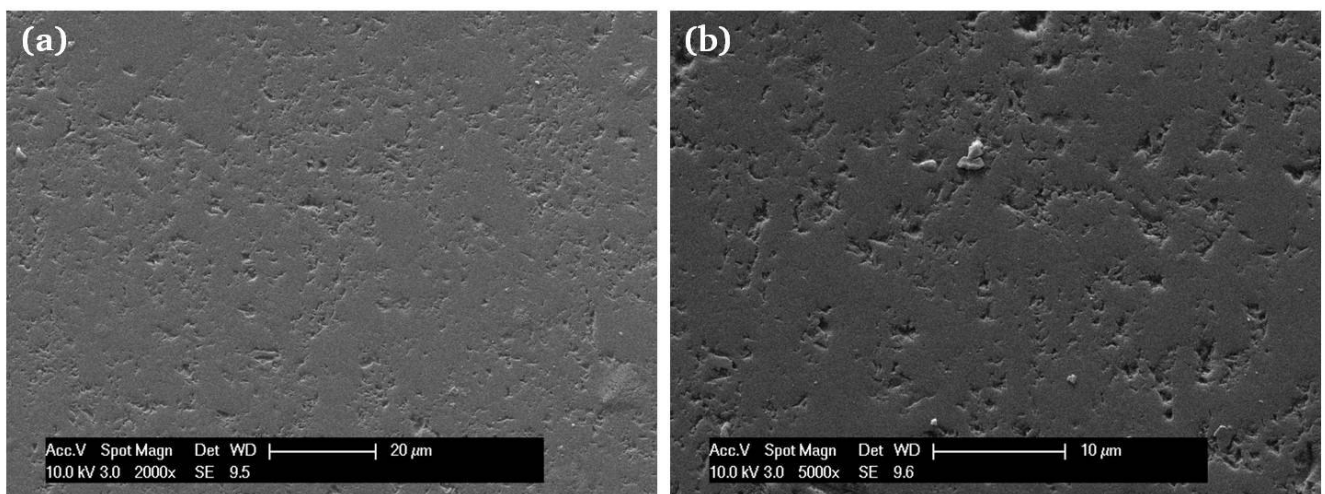


Abbildung 5.20: (a,b) REM-Untersuchungen an einem Querschliff des heißgepressten SiOC/ ZrO_2 -Nanokomposits SiZrOC1.

Tabelle 5.12: Archimedische Dichte, offene Porosität und mittels Rietveld-Verfeinerung abgeschätzte Partikelgröße der tetragonalen ZrO_2 -Ausscheidungen für die SiOC/ ZrO_2 -Nanokomposite im Vergleich zur ternären SiOC-Keramik.

Keramik	$\rho_{\text{arch}} / \text{g cm}^{-3}$	$P_{\text{op}} / \%$	$d_{\text{ZrO}_2} / \text{nm}$
SiOC	2,31	0,2	-
SiZrOC1	2,55	0,1	16
SiZrOC2	2,85	0,1	20

5.3.2. Zusammensetzung und Mikrostruktur

Die Phasenzusammensetzung der heißgepressten SiOC-basierten Keramiken wurde mittels Röntgenbeugung (XRD), Raman-Spektroskopie, Festkörper-NMR und Elementaranalyse untersucht. Das ternäre Siliciumoxycarbid ist röntgenamorph. Im Fall der SiZrOC-Pulver scheiden sich nanokristalline tetragonale ZrO_2 -Partikel aus (Abbildung 5.21), die homogen in der SiOC-Matrix verteilt sind, so dass keramische SiOC/ ZrO_2 -Nanokomposite entstehen (Abbildung 5.24). Die sphärische Form der ZrO_2 -Nanopartikel wird als Zeichen einer homogenen Keimbildung betrachtet [39]. Anhand der Reflexverbreiterung wird die Kristallitgröße bestimmt, die aufgrund der homogenen Keimbildung näherungsweise zugleich als Partikelgröße angenommen wird. Danach sind die ZrO_2 -Ausscheidungen etwa 20 nm groß (Tabelle 5.12). Auf diese Weise wird allerdings die Partikelgröße unterschätzt, da nach TEM-Untersuchungen der Durchmesser der ZrO_2 -Ausscheidungen 37 nm für den SiZrOC1-Komposit beträgt. Bei pyrolysierten Übergangsmetall-modifizierten SiMOC-Precursoren (M: Zr, Hf) scheidet sich die metalloxidische Phase zunächst in Form amorpher Partikeln aus, die etwa 5 – 10 nm groß sind und oberhalb von 1100°C in der tetragonalen Modifikation kristallisieren [39, 42, 60]. In Folge der hohen Temperaturen während des Heißpressens sind die ZrO_2 -Ausscheidungen größer und kristalliner als für pyrolysierte Proben. Für den SiZrOC2-Komposit deutet sich zudem eine sehr geringe Menge monoklines ZrO_2 an (Abbildung 5.21).

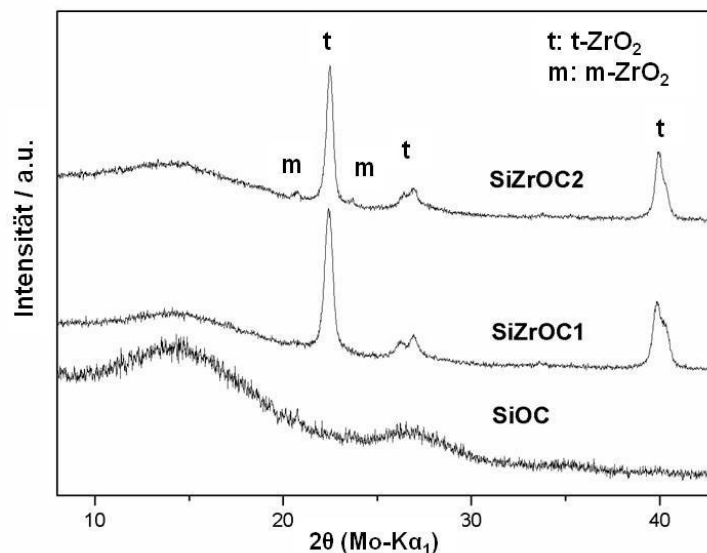


Abbildung 5.21: XRD des heißgepressten ternären SiOC und der SiOC/ ZrO_2 -Nanokomposite.

Mit Raman-Messungen wird die Präsenz freien Kohlenstoffs in den Kompositen anhand der G- und D-Bande (G: 1580-1600 cm^{-1} , D: bei ca. 1350 cm^{-1}) belegt, die den sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff als freien Kohlenstoff identifizieren [113, 114]. Durch einen sehr ausgeprägten Fluoreszenz-Untergrund

kann freier Kohlenstoff für das ternäre SiOC nicht identifiziert werden. Die elementaranalytischen Daten zeigen aber seine Präsenz an (Tabelle 5.13).

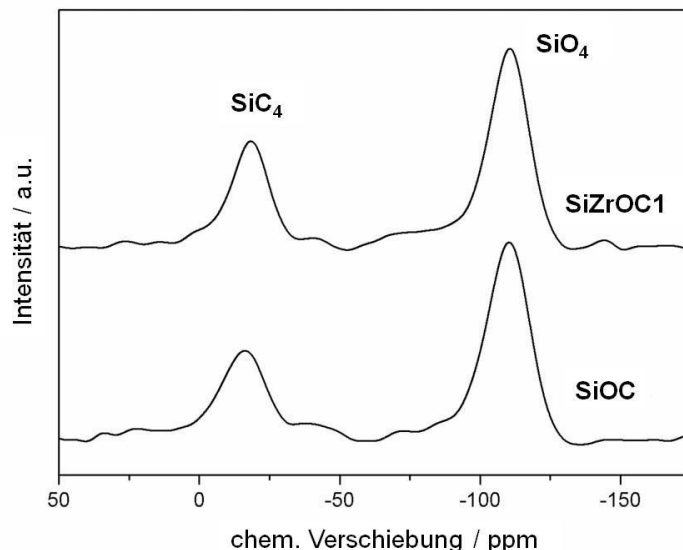


Abbildung 5.22: ^{29}Si MAS-NMR Spektren des ternären SiOC und des SiOC/ ZrO_2 -Nanokomposits SiZrOC1.

Um weitere Informationen über die röntgenamorphen SiOC-basierten Matrizen zu gewinnen, wurde die chemische Umgebung des Kohlenstoffs und des Siliciums mit ^{13}C und ^{29}Si MAS-NMR-Spektroskopie für die SiOC- und SiZrOC1-Keramik untersucht. Die ^{29}Si MAS-NMR Spektren des ternären SiOC und des SiZrOC1-Komposits sind sich sehr ähnlich (Abbildung 5.22). Der Peak bei -16 ppm wird der Präsenz von SiC_4 -Einheiten und der Peak bei -110 ppm der Präsenz von SiO_4 -Einheiten zugeordnet [60]. Gemischte $\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$ -Bindungen (x : 1–3), wie für pyrolysiertes SiOC (1100°C), können hingegen nicht nachgewiesen werden [71, 72]. Vielmehr zeigen die SiC_4 - und SiO_4 -Einheiten eine Phasenseparation der SiOC-basierten Matrizes an, die aus amorphem Silica, nanokristallinem β -SiC, freiem Kohlenstoff und im Fall der Modifizierung aus tetragonalen ZrO_2 -Partikeln bestehen. Die Phasenseparation wird hauptsächlich als eine Folge der hohen Heißpresstemperatur von 1600°C betrachtet, wird aber auch durch die Modifizierung begünstigt. Denn während die Matrix ternären SiOCs üblicherweise erst oberhalb von 1200°C entmischt [71], setzt die Phasenseparation einer modifizierten SiHfOC-Keramik zu einem SiOC/ HfO_2 -Nanokomposit bereits bei 800°C ein [42, 60]. Auf Grundlage der elementaren Zusammensetzung und der ^{29}Si MAS-NMR Ergebnisse wird eine formale Phasenzusammensetzung des ternären SiOC und der SiOC/ ZrO_2 -Nanokomposite unter Annahme stöchiometrischer Phasen bestimmt, um den ZrO_2 -Gehalt der Komposite abzuschätzen [60] (Tabelle 5.13). Für Siliciumoxycarbid wird angenommen, dass Sauerstoff ausschließlich zu Silicium in Form von Silica gebunden ist. Das restliche Silicium wird Kohlenstoff als SiC zugeordnet und der

verbliebene Kohlenstoff liegt „frei“ vor. Im Fall der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite wird Sauerstoff vollständig Zirkonium in Form von ZrO₂ zugeordnet. Die weitere Phasenzuordnung der Elemente erfolgt wie für das ternäre SiOC. Mit den Dichten der einzelnen Phasen ($\rho(\text{amorphes-SiO}_2) = 2,20 \text{ g cm}^{-3}$ [33], $\rho(\beta\text{-SiC}) = 3,20 \text{ g cm}^{-3}$ [36], $\rho(\text{C}_{\text{free}}) = 1,50 \text{ g cm}^{-3}$ [112] und $\rho(\text{ZrO}_2) = 6,09 \text{ g cm}^{-3}$ [110]) wird die Phasenzusammensetzung in Volumenanteilen angegeben (Tabelle 5.13).

Das ternäre SiOC besteht hauptsächlich aus Silica (78 Vol%), während SiC (9 Vol%) und freier Kohlenstoff (13 Vol%) nur geringe Anteile einnehmen. Durch die Modifizierung nimmt der ZrO₂-Gehalt der keramischen Nanokomposite mit steigender Modifizierung von 7,4 Vol% (SiZrCO1) auf 18,7 Vol% (SiZrCO2) zu. Der Silicagehalt ändert sich kaum, während der SiC-Gehalt und besonders der Gehalt des segregierten Kohlenstoffs (4,9 Vol% für SiZrOC2) in Folge der ZrO₂-Modifizierung deutlich abnehmen. Darüber hinaus stimmt die Zusammensetzung der heißgepressten Keramiken in guter Näherung mit der pyrolysierten Keramiken überein [39]. Der wesentliche Unterschied durch das Heißpressen ist daher die Kompaktheit der Proben und die phasenseparierte Mikrostruktur.

Der ZrO₂-Volumenanteil der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite wird zusätzlich mit Hilfe der archimedischen Dichte sowie mit den Dichten des ternären SiOC (2,31 g cm⁻³) und des tetragonalen ZrO₂ (6,09 g cm⁻³ [110]) nach Gleichung 5.14 abgeschätzt (Tabelle 5.12). Dem Ansatz nach Gleichung 5.13 liegt zu Grunde, dass sich die Dichte der Komposite additiv aus den Dichten von SiOC und ZrO₂ zusammensetzt, wobei sie mit ihrem jeweiligen Volumenanteil gewichtet werden. Die ohnehin sehr geringe Porosität wird vernachlässigt.

$$\rho_{\text{SiOC/ZrO}_2} = \rho_{\text{SiOC}} \cdot \text{Vol}\%_{\text{SiOC}} + \rho_{\text{ZrO}_2} \cdot \text{Vol}\%_{\text{ZrO}_2} \quad (5.13)$$

$$\text{Vol}\%_{\text{SiOC}} + \text{Vol}\%_{\text{ZrO}_2} = 1$$

$$\text{Vol}\%_{\text{ZrO}_2} = \frac{\rho_{\text{SiOC/ZrO}_2} - \rho_{\text{SiOC}}}{\rho_{\text{ZrO}_2} - \rho_{\text{SiOC}}} \quad (5.14)$$

Nach der Dichteabschätzung betragen die ZrO₂-Volumenanteile 6,4 Vol% (SiZrCO1) oder 14,3 Vol% (SiZrCO2) und sind damit etwas geringer als die ZrO₂-Gehalte aus den elementaranalytischen Daten (SiZrCO1: 7,4 Vol%, SiZrCO2: 18,4 Vol%). Beide Methoden stellen eine Näherung dar. Im Fall der elementaranalytischen Daten werden stöchiometrische Phasen mit kristallinen Dichten angenommen, obwohl ein größtenteils amorphes und auf nanoskaliger Ebene phasensepariertes System vorliegt. Die realen Dichten der amorphen (amorphes SiO₂, C_{free}) und der nanokristallinen Phasen können daher von den idealen Datenwerten abweichen. Ungenauigkeiten sind auch bei der Bestimmung über die archimedische Dichte gegeben. Die Dichte der ternären SiOC-Matrix wird für die Nanokomposite mit der des ternären SiOC gleichgesetzt, obwohl sich die Zusammensetzung der Matrix durch die Modifizierung verändert (Tabelle 5.13). Durch die nanokristallinen ZrO₂-Ausscheidungen gibt es

zudem eine Vielzahl an SiOC/ZrO₂-Grenzflächen, die als Orte mit einer hohen Defektdichte eine geringere Dichte haben. Beide Methoden engen den Bereich des ZrO₂-Gehalts ein. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird der ZrO₂-Gehalt basierend auf den elementaranalytischen Daten zu Grunde gelegt, da er auf der präzisen Bestimmung des Zirkoniumgehalts beruht.

Die Mikrostruktur des ternären SiOC und des SiZrOC1-Komposits wurde mittels TEM untersucht, um mikrostrukturelle Veränderungen durch die ZrO₂-Modifizierung aufzuklären. Im Gegensatz zu integralen Methoden (XRD, MAS-NMR und Raman) wird bei einer TEM-Untersuchung nur ein äußerst kleiner Probenbereich untersucht [38]. Daher wurde für die TEM-Untersuchungen eine repräsentative Probenstelle mittels Lichtmikroskopie ausgewählt.

Das ternäre SiOC besteht aus einzelnen Partikeln des keramischen SiOC-Ausgangspulvers, die anhand des hellen Phasenkontrasts an den Grenzflächen der ursprünglichen SiOC-Partikel erkennbar sind (Abbildung 5.23a). Der helle Phasenkontrast wird durch segregierten Kohlenstoff hervorgerufen, der die SiOC-Partikel zu umschließen scheint. Zugleich findet sich segregierter Kohlenstoff innerhalb der SiOC-Partikel (Abbildung 5.23b). Im Inneren der SiOC-Partikel liegen nanokristalline, fast sphärische β -SiC Ausscheidungen mit einem Durchmesser von 2 – 4 nm vor.

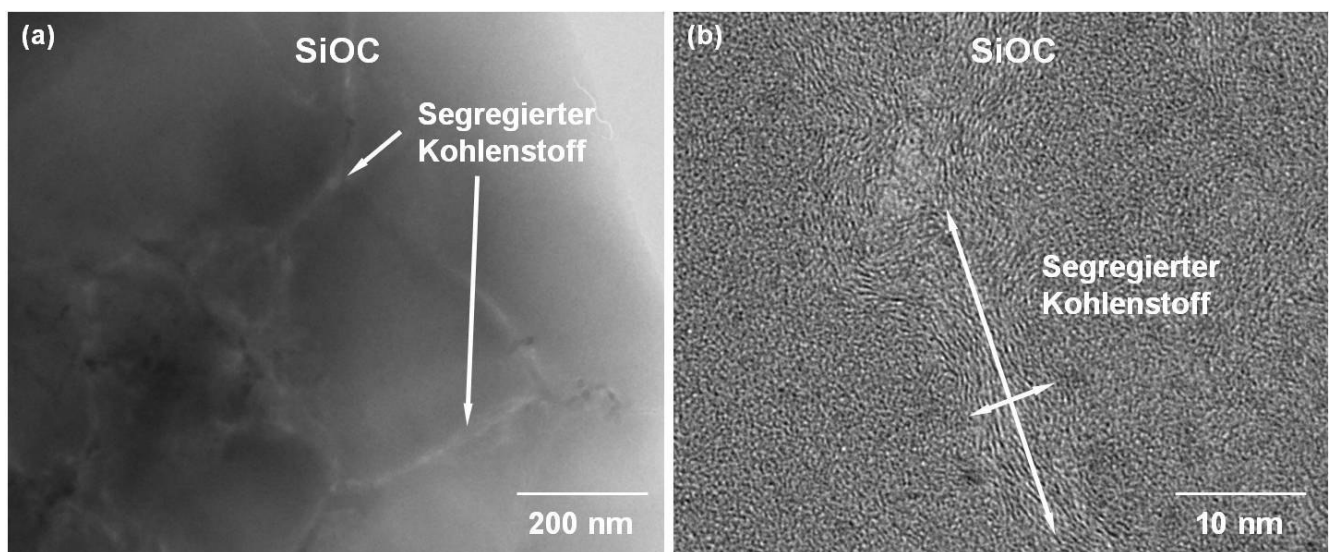


Abbildung 5.23: Mikrostruktur des heißgepressten ternären SiOC. Segregierter Kohlenstoff findet sich (a) an den Rändern eines ursprünglichen SiOC-Partikels und (b) im Inneren eines SiOC-Partikels.

Tabelle 5.13: Elementare Zusammensetzung des ternären SiOC und der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite. Basierend auf diesen Daten wurde nach formalem Schema stöchiometrischer Phasen die Phasenzusammensetzung des ternären SiOC und der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite ermittelt, die zusätzlich in Gewichts- und Volumenverhältnissen angegeben sind.

Keramik	Elementare Zusammensetzung / wt%				Chem. Zusammensetzung	Phasenzusammensetzung											
						mol%				wt%				Vol%			
	C	O	Si	Zr		SiO ₂	SiC	C _{free}	ZrO ₂	SiO ₂	SiC	C _{free}	ZrO ₂	SiO ₂	SiC	C _{free}	ZrO ₂
SiOC	13,0	41,9	46,3		SiO _{1.590} C _{0.657}	54,8	14,1	31,1		77,8	13,4	8,8		77,9	9,1	13,0	
SiZrOC1	6,9	40,2	38,8	13,0	SiO _{1.615} C _{0.417} / 0,103 ZrO ₂	60,8	14,5	16,9	7,8	67,7	10,8	3,8	17,8	77,8	8,5	6,3	7,4
SiZrOC2	4,1	38,3	28,6	28,5	SiO _{1.737} C _{0.335} / 0,307 ZrO ₂	57,5	8,7	13,5	20,3	53,4	5,4	2,5	38,7	71,5	4,9	4,9	18,7

In den heißgepressten SiOC/ZrO₂-Nanokompositen - die TEM-Untersuchungen wurden an der SiZrOC1-Keramik durchgeführt – lassen sich im Gegensatz zum ternären System keine Partikel des pyrolysierten Ausgangspulvers identifizieren. Die tetragonalen ZrO₂-Nanopartikel zeigen eine homogene Verteilung in der Siliciumoxycarbid-basierten Matrix, in die sie eingebettet sind (Abbildung 5.24). Die sphärischen ZrO₂-Ausscheidungen des SiZrOC1-Komposits besitzen durchschnittlich einen Durchmesser von 37 nm. Ihre meist sphärische Form wird als Anzeichen einer homogenen Keimbildung gewertet [39].

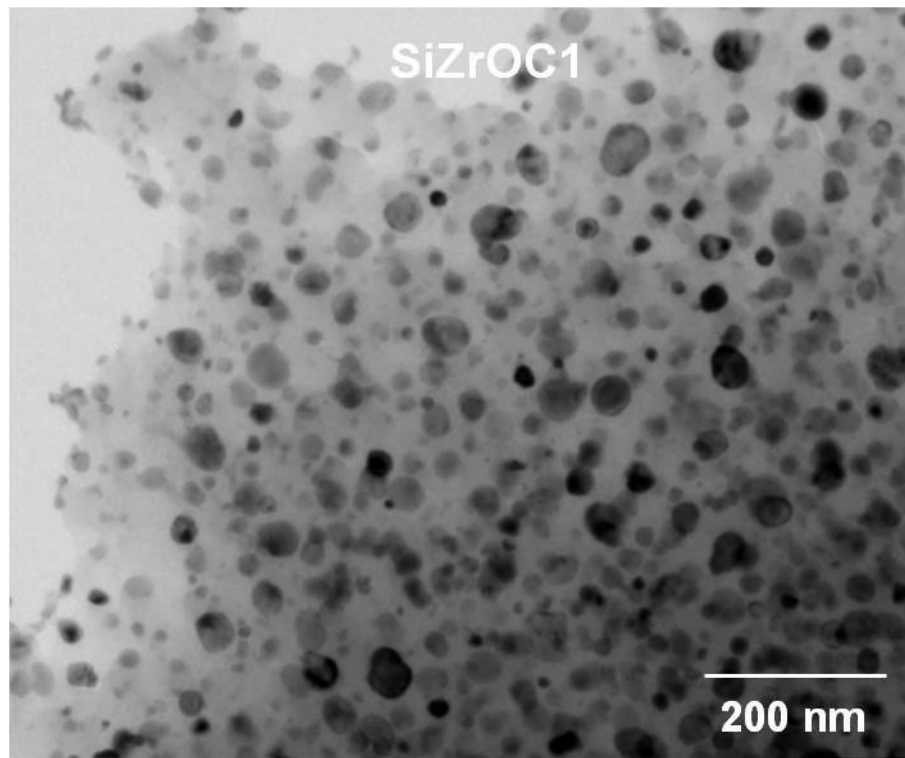


Abbildung 5.24: Mikrostruktur des heißgepressten SiOC/ZrO₂-Nanokomposits SiZrOC1.

Die Mikrostruktur der SiOC/ZrO₂-Komposite zeigt ebenfalls Ausscheidungen von freiem Kohlenstoff und von β -SiC. Der segregierte Kohlenstoff ist dem ternären SiOC vergleichbar in die SiOC-Matrix eingebettet oder direkt den ZrO₂-Nanopartikeln benachbart (Abbildung 5.25a). Im Unterschied zum ternären SiOC findet er sich allerdings nicht an den Grenzflächen der ursprünglichen Pulverpartikel, zumal diese auch nicht erkennbar sind. Diese Beobachtung wird dem deutlich geringeren Gehalt des segregierten Kohlenstoffs in dem Komposit im Vergleich zum unmodifizierten SiOC zugeschrieben (Tabelle 5.13). Die sphärischen SiC-Ausscheidungen sind mit etwa 10 nm größer als im ternären SiOC. Die TEM-Untersuchungen bestätigen die phasenseparierte Mikrostruktur des ternären SiOC und der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite auf nanoskaliger Ebene. Sie können als mehrphasige Systeme mit einer amorphen Silica-reichen Matrix betrachtet werden, in die freier Kohlenstoff, β -SiC Nanopartikel und im Fall der Komposite sphärische ZrO₂-Nanopartikel eingebettet sind. Die ZrO₂-Ausscheidungen kristallisieren in der tetragonalen Modifikation und sind homogen in der SiOC-Matrix verteilt.

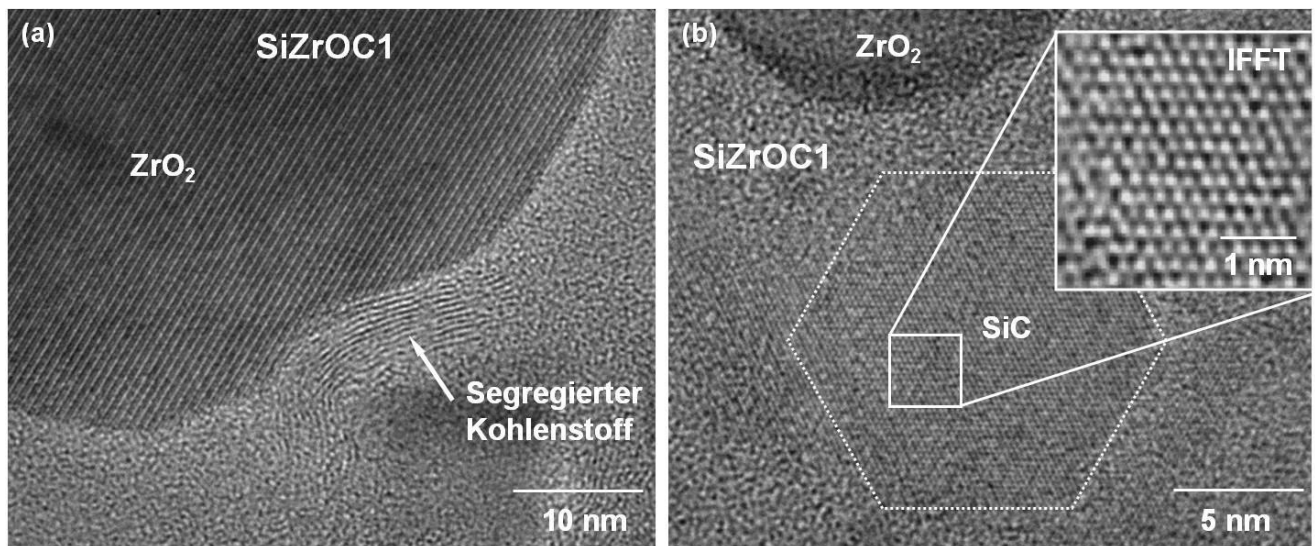


Abbildung 5.25: Hochauflösende TEM-Aufnahmen des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits SiZrOC1. (a) Die Präsenz von segregiertem Kohlenstoff (Aspektverhältnis ca. 5 – 10) in der Nähe eines größeren ZrO₂-Partikels wird durch den Pfeil angezeigt. (b) Ein SiC-Nanokristall mit einem Durchmesser von ungefähr 10 nm. Die Vergrößerung im umrahmten Bereich zeigt ein IFFT-Bild (IFFT: Inverse Fast Fourier Transform). Am oberen Bildbereich befindet sich ein spärlicher ZrO₂-Partikel.

Zusammenfassung

Die SiZrOC-Precursoren werden durch eine Reaktion des Zirconium *n*-propoxids mit den Hydroxy- und Ethoxy-Gruppe des PMS unter Bildung von Si-O-Zr-Bindungen synthetisiert. Nach der Synthese werden die SiZrOC-Precursoren zu keramische Pulvern pyrolysiert, die anschließend mit dem Heißpressen zu Monolithe verdichtet werden. Die Porosität der Proben ist daher vernachlässigbar.

Das heißgepresste ternäre SiOC ist völlig röntgenamorph, während die SiOC/ZrO₂-Nanokomposite nanokristalline tetragonale ZrO₂-Ausscheidungen aufweisen, die etwa 20 – 40 nm groß sind. Zudem sind die SiOC-basierten Matrices durch das Heißpressen phasensepariert. Daher können die SiOC-basierten Keramiken als mehrphasige Systeme mit einer Silica-reichen Matrix betrachtet werden, in die nanokristallines β -SiC, freier Kohlenstoff und im Fall der Komposite zusätzlich nanokristalline ZrO₂-Partikel eingebettet sind. Die ZrO₂-Ausscheidungen sind homogen in der Matrix verteilt und besitzen sphärische Form, was als Anzeichen einer homogenen Keimbildung gewertet wird. Die Komposite enthalten einen ZrO₂-Gehalt von 7,4 Vol% (SiZrCNO1) oder etwa 19 Vol% (SiZrCNO2).

5.3.3. Hochtemperaturverhalten

Zur Untersuchung der Hochtemperaturstabilität wurden Auslagerungsversuche an den SiOC-basierten Keramiken bei 1400, 1500 und 1600°C in Argonatmosphäre durchgeführt. Zwar wurden die Keramiken bereits bei Temperaturen von bis zu 1600°C heißgepresst, jedoch nur kurzzeitig (30 min.) und unter Einwirkung eines äußeren Druckes. In den Auslagerungen wurden die Keramiken den hohen Temperaturen über eine Dauer von fünf Stunden ohne Einwirkung eines äußeren Druckes ausgesetzt. Die Masse und die Geometrie der SiOC-basierten Keramiken wurden vor und nach den Auslagerungen bestimmt. Bei 1400°C sind das ternäre SiOC und die SiOC/ZrO₂-Nanokomposite massen- und volumenstabil. Ab 1500°C setzt Massenverlust ein, der für das ternäre SiOC recht deutlich ist, während die ZrO₂-modifizierte Komposite einen sehr geringen Massenverlust zeigen, so dass sie bis 1500°C als massenstabil betrachtet werden können (Tabelle 5.14). Der Massenverlust ist mit einer Schrumpfung verbunden, der an der Längsseite (d.h. von Stirnseite zur Stirnseite) und an den Seitenflächen der keramischen Stäbchen unterschiedlich ausfällt (Tabelle 5.14). Bei 1600°C zersetzt sich das ternäre SiOC unter hohem Massenverlust, der auf die carbothermische Reduktion Silicas zu Siliciumcarbid zurückgeführt wird. Die SiOC/ZrO₂-Nanokomposite zeigen hingegen mit steigendem ZrO₂-Gehalt einen deutlich verringerten Massenverlust, der bis auf 6,5 % für die SiZrOC2-Keramik abnimmt. Pyrolysierte SiOC/ZrO₂-Nanokomposite zeigen ein vergleichbares Verhalten [39].

Aufgrund des verringerten Massenverlusts verbessert sich die Formstabilität der Proben. Dünne Komposite mit Dicken unterhalb von 2 - 3 mm sind auch bei 1600°C formstabil. Die Oberflächen dickerer Proben blähen sich hingegen auf, so dass die Schrumpfung der Proben nach Auslagerungen bei 1600°C nicht bestimmt werden kann. Vermutlich können gasförmige Zersetzungsprodukte nicht schnell genug entweichen, die im Materialinneren freigesetzt werden. Der Massenverlust hängt zudem von der Probengröße ab. Kleine Proben mit hohem Oberflächen/Volumen-Verhältnis zeigen höhere Massenverluste als größere Proben mit geringerem Oberflächen/Volumen-Verhältnis. Bei den Auslagerungen wurde daher auf Proben mit ähnlicher Geometrie für die unterschiedlichen Zusammensetzungen geachtet.

Tabelle 5.14: Massenverlust (Δm) sowie Schrumpfung der Längsseite (Δl) und der Seitenflächen (ΔA) für das ternäre SiOC und für die SiOC/ZrO₂-Nanokomposite durch Auslagerungen in Argonatmosphäre.

Keramik	ZrO ₂ wt%	1500°C			1600°C	
		Δm / %	Δl / %	ΔA / %	Δm / %	ΔV / %
SiOC		12,8	1,1	2,6	63,5	Pulver
SiZrOC1	17,9	2,8	1,1	0,6	16,4	Aufblähung
SiZrOC2	37,4	2,6	1,0	0,8	6,5	Aufblähung

Das ternäre SiOC weist den charakteristisch schwarzen PDC-Farbtönen an den Oberflächen bis 1400°C und im Materialinneren bis 1500°C auf, der dem freien Kohlenstoff zugeschrieben wird [17, 18]. Die Oberflächen dagegen verfärben sich bei 1500°C gräulich, was eine Abnahme des freien Kohlenstoffgehaltes andeutet. In Übereinstimmung mit dieser Beobachtung kann zwischen einer temperaturabhängigen Phasenentwicklung des ternären SiOC an den Oberflächen und im Materialinneren unterschieden werden, die mit Reflexionsröntgenbeugung (Cu-K α) bzw. mit Pulverdiffraktometrie (Mo-K α_1) untersucht wurde. Zur Analyse des Materialinneren wurden die Oberflächen abgeschliffen und anschließend das keramische Material zu Pulver zerkleinert.

Der Massenverlust des ternären SiOC ist bei 1400°C vernachlässigbar (< 1%) und somit SiOC stabil gegen Zersetzung. Nach der Auslagerung ist das Materialinnere weiterhin röntgenamorph (Abbildung 5.26a), während sich das ternäre SiOC bei 1500°C beginnt unter Kristallisation von Cristobalit und β -SiC zu zersetzen. Nanokristalline β -SiC Ausscheidungen werden durch breite und intensitätsschwache Maxima angedeutet. Die Entstehung von β -SiC wird nicht nur der Matrixkristallisation, sondern in Verbindung mit dem Massenverlust auch der carbothermischen Reduktion von Silica zugeschrieben. An den Probenoberflächen in direktem Kontakt zur Argonatmosphäre wird ab 1400°C eine leichte Kristallisation von Cristobalit und β -SiC festgestellt, während an der Auflagefläche nur β -SiC kristallisiert (Abbildung 5.26b). Die Zersetzung und die Kristallisation nehmen mit steigender Temperatur stark zu. Nach Auslagerung bei 1600°C bleibt ein Pulver mit gräulichem Farbton zurück. Die Diffraktogramme wurden bei Raumtemperatur gemessen. Hierbei wird Cristobalit in der bei Raumtemperatur stabilen tetragonalen α -Modifikation identifiziert (Abbildung 5.26). Während der Auslagerung kristallisiert Cristobalit jedoch in der kubischen β -Hochtemperaturmodifikation, die sich beim Abkühlen bei etwa 270°C in die α -Modifikation unter einer Volumenabnahme von etwa 3 – 5 Vol% umwandelt [190, 191]. Die Kristallisation von Cristobalit wird als mögliche Ursache einer Rissbildung für Anwendungen kritisch gesehen.

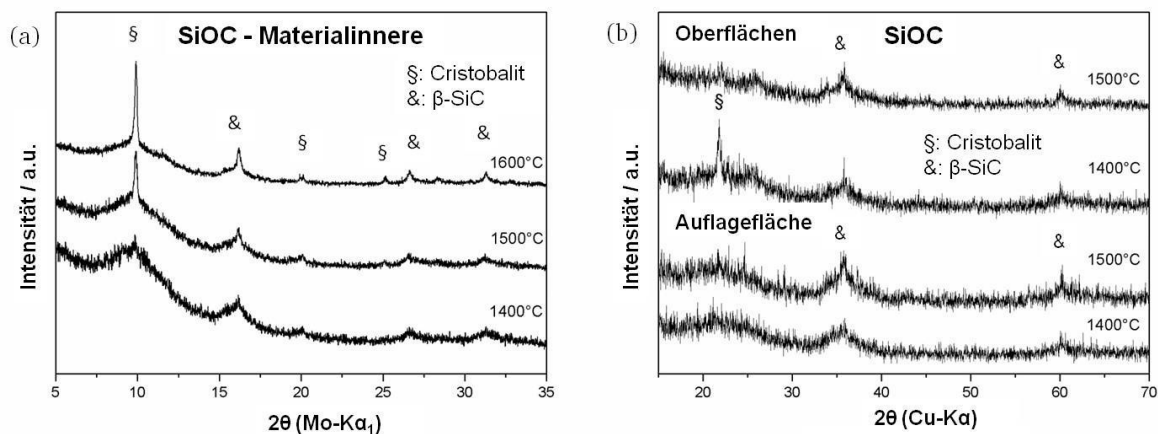


Abbildung 5.26: Temperaturabhängige Phasenentwicklung des ternären SiOC durch Auslagerungen in Argonatmosphäre (a) im Materialinneren sowie (b) an den Probenoberflächen (direkter Kontakt zur Atmosphäre) und an der Auflagefläche.

Die SiOC/ZrO₂-Nanokomposite zeigen einen Massenverlust erst ab 1500°C, der im Vergleich zum ternären SiOC deutlich geringer ist (Tabelle 5.14). Im Materialinneren der Komposite findet sich der typisch schwarze PDC-Farbtön sogar noch nach Auslagerung bei 1600°C, der die Präsenz von freiem Kohlenstoff anzeigt. Die Probenoberflächen mit direktem Kontakt zur Argonatmosphäre verfärben sich ab 1500°C hellgrau und die Auflageflächen weißlich.

Die temperaturabhängige Phasenentwicklung der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite wird am Beispiel der SiZrOC1-Keramik erläutert (Abbildung 5.27). Im Materialinneren setzt vergleichbar dem ternären SiOC bei 1500°C die Kristallisation von Cristobalit und β -SiC ein. Die breiten und intensitätsschwachen Reflexe deuten nanokristalline β -SiC Ausscheidungen an. Abgesehen von der hohen Reflexbreite wird eine Phasenzuordnung durch die nahezu identische Reflexlage des intensitätsstärksten β -SiC (111)-Reflexes (PDF: 29-1129, 2θ : 16,18° für Mo-K α , [192]) und des intensitätsstarken t-ZrO₂ (110)-Reflexes (PDF: 79-176, 2θ : 16,04° für Mo-K α , [193]) erschwert. Die geringe Menge an m-ZrO₂ (<10 mol%) im Materialinneren wird einer Vergrößerung der t-ZrO₂-Partikel zugeordnet (Abbildung 5.27a). Oberhalb der kritischen Partikelgröße kann die tetragonale Phase nicht mehr stabilisiert werden. Als Folge wandeln die t-ZrO₂-Partikel beim Abkühlen in die bei Raumtemperatur stabile monokline Modifikation um [91]. Aufgrund der Volumenzunahme von 3 – 5 Vol% ist die t \rightarrow m-Phasenumwandlung unerwünscht, da sie zur Bildung von Rissen oder sogar zum Versagen einer ZrO₂-basierten Keramik führen kann [85, 86]. Der monokline ZrO₂-Anteil bleibt allerdings trotz steigender Auslagerungstemperatur konstant und ist somit temperaturunabhängig. Die Vergrößerung der tetragonalen ZrO₂-Partikel wird daher auf die Vereinigung benachbarter Partikel zurückgeführt. Die SiOC/ZrO₂-Nanokomposite können daher bis 1400°C als phasenstabil betrachtet werden. Darüber hinaus erweist sich die Phasenumwandlung in die monokline Modifikation als unkritisch, da Makrodefekte wie Risse nicht festgestellt werden.

Im Gegensatz zum Materialinneren verändert sich die Farbe der Oberflächen der ZrO₂-modifizierten Keramiken. Die Oberflächen in direktem Kontakt zur Argonatmosphäre werden gräulich, während sich die Auflageflächen weißlich färben. Mit der auffällig unterschiedlichen Farbentwicklung der verschiedenen Probenbereiche (Materialinnere, Oberflächen und Auflagefläche) ist eine unterschiedliche Phasenentwicklung verbunden (Abbildung 5.27). An den grau gefärbten Oberflächen der Argonatmosphäre bildet sich Zirkon durch eine Festkörperreaktion von amorphem Silica oder Cristobalit mit den in die Matrix eingebetteten tetragonalen ZrO₂-Partikeln..



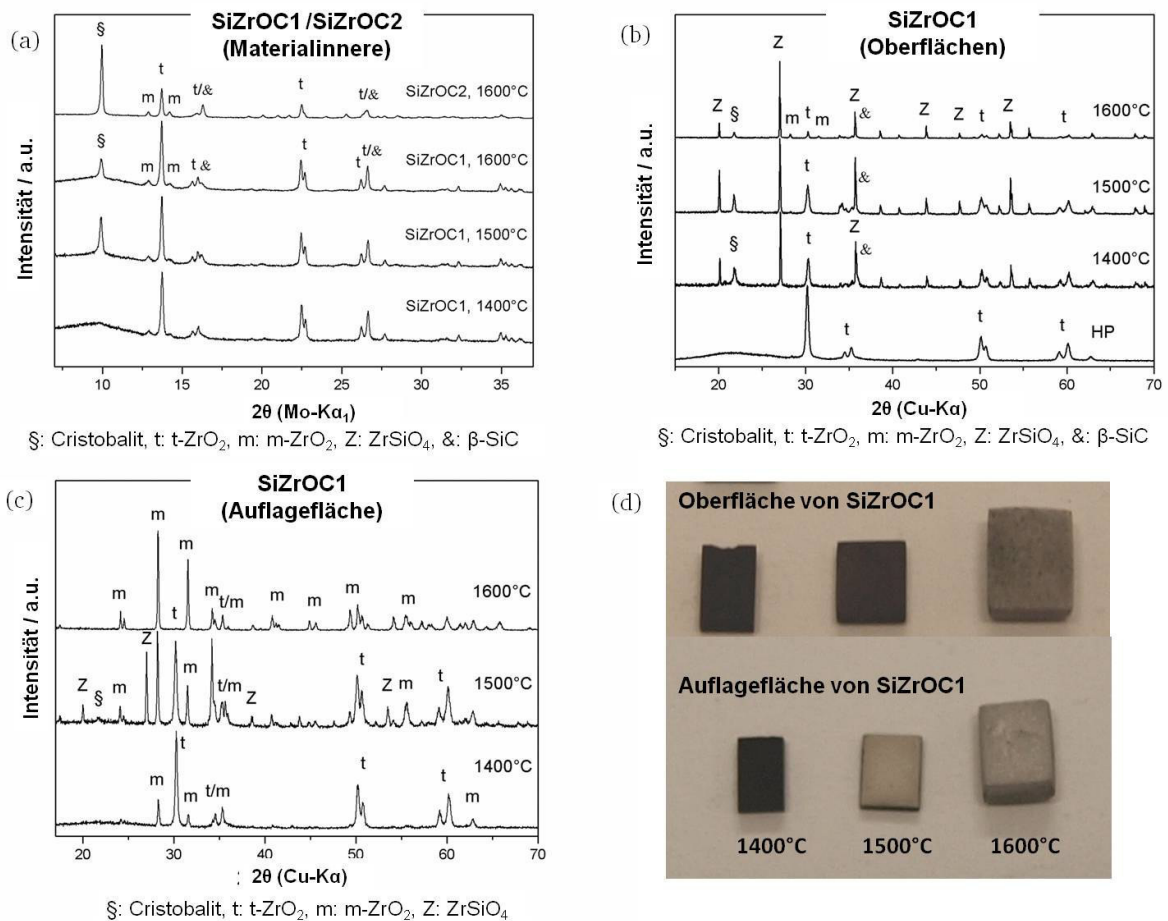


Abbildung 5.27: Temperaturabhängige Phasenentwicklung der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite durch die Auslagerungen in Argonatmosphäre (a) im Materialinneren, (b) an den Probenoberflächen in direktem Kontakt zur Atmosphäre und (c) an der Auflagefläche. (d) Die verschiedenen Farben an den Probenoberflächen und der Auflagefläche des SiZrOC1-Komposits deuten bereits eine unterschiedliche Phasenentwicklung an. Die Proben waren für die Auslagerungen unterschiedlich groß.

Zirkon bildet sich aus äquimolaren amorphen SiO₂*ZrO₂-Precursoren (d.h. Si/Zr ≈ 1), sobald amorphes ZrO₂ nach Entmischung der Systeme üblicherweise in der tetragonalen Struktur kristallisiert, bevor es mit Silica (amorph oder Cristobalit) reagiert [91, 194]. Bei einem Sol-Gel-Precursor aus TEOS und Zirkonium *n*-propoxid, der den SiZrOC-Precursoren chemisch ähnlich ist, setzt die Zirkonbildung bei einer Calcinierung mit 1350°C in einem vergleichbaren Temperaturfenster wie für die SiOC/ZrO₂-Nanokomposite ein [91].

Zirkon ist die einzige kristalline Phase in dem binären ZrO₂-SiO₂-Phasensystem (Abbildung 5.28) [126]. Seine Bildung aus den beiden Oxiden ist bei Raumtemperatur thermodynamisch günstig [195], findet aber durch kinetische Hemmung erst bei deutlich höheren Temperaturen tatsächlich statt. Die Zersetzungstemperatur des Zirkons dreht die Reaktionsrichtung und entmischt Zirkon in seine korrespondierenden Oxide. Nach dem ZrO₂-SiO₂-Phasensystemdiagramm beträgt die Zersetzungstemperatur des Zirkons 1676°C [196, 197]. Ellison und Navrotsky sagen eine Zersetzungstemperatur oberhalb von 1727°C vorher [195].

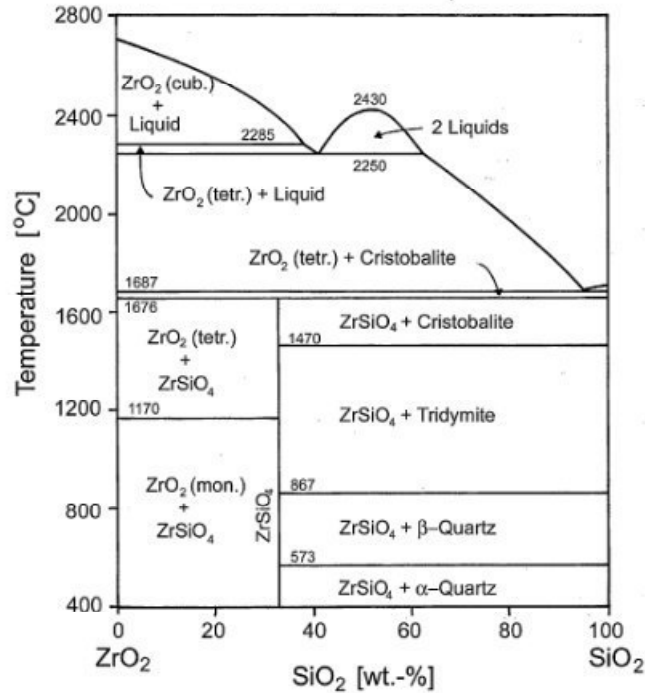


Abbildung 5.28: ZrO₂-SiO₂-Phasendiagramm nach Buttermann und Foster [126].

Die Zirkonbildung ist für Silica gegenüber der carbothermischen Reduktion über einen weiten Temperaturbereich thermodynamisch bevorzugt und stellt einen alternativen Mechanismus zur carbothermischen Reduktion dar, der zudem von keiner Zersetzung bzw. von einem Massenverlust begleitet wird. An den Probenoberflächen wird amorphes Silica daher größtenteils der carbothermischen Zersetzung oder der Kristallisation zu Cristobalit durch die Zirkonbildung entzogen. Mit höherem ZrO₂-Gehalt nimmt der Massenverlust entsprechend der verstärkten Zirkonbildung ab (Tabelle 5.14). Besonders im Vergleich zum ternären SiOC ist der Massenverlust der Komposite als auch die Kristallisation von Cristobalit an den Oberflächen deutlich verringert. Beide Prozesse können nicht ganz verhindert werden, da Silica im Vergleich zu den ZrO₂-Ausscheidungen deutlich überschüssig präsent ist (Tabelle 5.13). Eine verbesserte thermische Stabilität in Bezug auf eine Zersetzung wurde aufgrund der Silicatbildung (Zirkon oder Hafnon) an pyrolysierten SiOC/MO₂-Nanokompositen (M: Zr, Hf [39, 40, 42]) gefunden. Im Fall der heißgepressten SiOC/ZrO₂-Nanokomposite beschränkt sich die Zirkonbildung auf die oberflächennahen Bereiche, während sie im Materialinneren selbst bei 1600°C ausbleibt (Abbildung 5.27a). Mit Hilfe von Rietveld-Verfeinerungen wird die Zirkonausbeute an den Probenoberflächen nach Gleichung 5.16 bestimmt. Für den SiZrOC1-Komposit nimmt sie mit steigender Temperatur von 50 mol% bei 1400°C über 56 mol% bei 1500°C auf 75 mol% bei 1600°C zu.

$$Y(\text{ZrSiO}_4)/\text{mol}\% = \frac{\text{mol}(\text{ZrSiO}_4)}{\text{mol}(t - \text{ZrO}_2) + \text{mol}(m - \text{ZrO}_2) + \text{mol}(\text{ZrSiO}_4)} \quad (5.16)$$

Die ZrO₂-Nanopartikel sind nach der Auslagerung bei 1600°C noch überwiegend tetragonal. Nur ein kleiner Anteil vergrößert in die monokline Modifikation. Für den SiZrOC2-Komposit bewegt sich die Zirkonausbeute (64 mol%) bei 1600°C in gleicher Größenordnung.

Der weißliche Farbton an den Auflagenflächen der Komposite zeigt die Vergrößerung der Partikel in die monokline ZrO₂-Modifikation an (Abbildung 5.27c). Einzig bei 1500°C bildet sich geringfügig Zirkon an der Unterseite der SiZrOC1-Keramik. Der Anteil des monoklinen ZrO₂ an den Zirkoniumhaltigen Phasen wird basierend auf Rietveld-Verfeinerungen nach Gleichung 5.17 bestimmt.

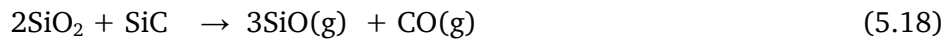
$$Y(m-ZrO_2)/mol\% = \frac{mol(m-ZrO_2)}{mol(t-ZrO_2) + mol(m-ZrO_2) + mol(ZrSiO_4)} \quad (5.17)$$

Für den SiZrCO1-Komposit nimmt der Anteil des monoklinen ZrO₂ an der Auflagefläche mit steigender Temperatur zu, von 12 mol% bei 1400°C auf 47 mol% bei 1500°C. Bei 1600°C ist die Phasenumwandlung vollständig. Entsprechend wird dort ein Anwachsen der ZrO₂-Kristallitgröße mittels Rietveld-Verfeinerung nachgewiesen. Die t-ZrO₂-Partikel haben nach der Auslagerung bei 1400°C noch eine durchschnittliche Kristallitgröße von 14 nm. Durch die Auslagerung bei 1600°C beträgt die Kristallitgröße des monoklines ZrO₂ auf 28 nm an, das ausschließlich präsent ist. Die dünne weißliche Schicht des monoklinen ZrO₂ besitzt geringe Haftung zum Komposit und platzt bereits bei leichter mechanischer Belastung ab. Vermutlich führt die mit der Phasenumwandlung verbundene Volumenzunahme zu der geringen mechanischen Stabilität der m-ZrO₂-Schicht [85, 86]. Die unterschiedliche Phasenentwicklung der verschiedenen Probenbereiche (Oberfläche, Unterseite und Materialinnere) der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite wird dem unterschiedlichen Kohlenstoffgehalt zugeschrieben. Im Materialinneren verhindert Kohlenstoff durch seine diffusionshemmende Wirkung die Zirkonbildung oder die Vergrößerung der ZrO₂-Partikel [66, 75, 80]. Bei Präsenz von Kohlenstoff verlangsamt sich auch die Zirkonbildung im Fall äquimolarer amorpher SiO₂*ZrO₂-Precursoren [91].

Die Oberflächen der Proben verarmen dagegen während der Auslagerung an Kohlenstoff, da sie die Zersetzung der amorphen SiOC-Matrix, z.B. durch Freisetzung von Methan (CH₄), begünstigen [40]. Durch diese Oberflächenreaktion ändert sich die lokale Zusammensetzung des Materials und führt zu einem niedrigeren intrinsischen Kohlenstoffgehalt [40, 80, 116]. In kohlenstoffverarmten SiO(C)-oberflächennahen Bereichen eines SiOC/HfO₂-Nanokomposits fällt daher der Koeffizient der Volumendiffusion von Hafnium um einige Größenordnungen höher aus als im kohlenstoffreichen Materialinneren des SiOC [80]. Dass die Oberflächen an Kohlenstoff bereits während des Heißpressens verarmen, kann nicht ausgeschlossen werden, erscheint aber aufgrund der kohlenstoffreichen Umgebung unwahrscheinlich, bedingt durch die Graphitmatrixe.

Die Zirkonbildung sowie die Vergrößerung finden nur an den Oberflächen statt. Das Ausbleiben der Zirkonbildung an der Auflagefläche bzw. die dafür einsetzende Vergrößerung der tetragonalen ZrO₂-Partikel wird auf eine Wechselwirkung des Silicas der Komposite mit dem SiC-Schiffchen als

Proben­träger gemäß Gleichung 5.18 zurück­geführt [198]. Durch die Freisetzung von SiO und CO verarmen die Auflage­flächen zusätzlich an Silica, das dann für die Zirkon­bildung fehlt.



In Übereinstimmung mit dieser Annahme kristallisiert nur eine sehr geringe Menge Cristobalit an den Auflage­flächen im Vergleich zu den anderen Probe­ober­flächen (Abbildung 5.26, Abbildung 5.27), so dass stattdessen die ZrO₂-Partikel vergrößern. Für eine Wechselwirkung der Keramiken mit dem SiC-Schiffchen spricht, dass sich ab 1500°C die Unterseite der Keramiken in dem SiC-Schiffchen durch einen hellgrauen Farbton auszeichnet. Zudem zeigt das SiC-Schiffchen einen sehr geringen Massenverlust.

Zusammenfassung

Insgesamt zeigen die SiOC/ZrO₂-Nanokomposite eine deutlich verbesserte Hochtemperaturstabilität hinsichtlich einer Zersetzung im Vergleich zum ternären SiOC. Die Komposite können bis 1500°C als stabil betrachtet werden, während die Grenze der thermischen Beständigkeit des ternären SiOC bei 1400°C liegt. Die Verbesserung wird der Zirkonbildung zugeschrieben, durch die amorphes Silica aufgrund der Reaktion mit den t-ZrO₂-Partikeln einer carbothermischen Zersetzung entzogen wird. Mit höherem ZrO₂-Gehalt nimmt die thermische Stabilität zu, da sich mehr Zirkon bilden kann.

Oberhalb von 1500°C lässt sich jedoch auch eine Zersetzung der Nanokomposite nicht mehr verhindern. Im Vergleich zu den ZrO₂-Partikeln ist Silica überschüssig, so dass nicht das gesamte amorphe Silica durch die Zirkonbildung einer carbothermischen Reduktion entzogen werden kann. Allerdings findet die Zirkonbildung nur an den Probenoberflächen statt, während sie im Materialinneren aufgrund der diffusionshemmenden Wirkung des Kohlenstoffs ausbleibt. An den Auflage­flächen hingegen vergrößern die ZrO₂-Partikel in die monokline Modifikation. Das ternäre SiOC und die Komposite sind daher abgesehen von den leichten oberflächennahen Veränderungen bis 1400°C hochtemperaturstabil. Ab 1500°C kristallisiert Cristobalit im Materialinneren.

5.3.4. Thermochemische Eigenschaften

Die SiOC/ZrO₂-Nanokomposite erfüllen durch ihre Phasenstabilität bis einschließlich 1400°C eine wichtige Anforderung hochtemperaturstabiler keramischer Schutzschichten [11, 14]. Für eine derartige Anwendung sind darüber hinaus die thermochemischen Eigenschaften von Bedeutung, die hier das Materialverhalten in aggressiven Umgebungen unter deutlicher Temperatureinwirkung kennzeichnen, so dass eine Wechselwirkung des Materials mit der Umgebung erwartet wird. Daher wurden hydrothermale Korrosionsversuche bei gemäßigten (150 – 250°C) und Oxidationsversuche bei hohen Temperaturen (1300 – 1500°C) an den SiOC-basierten Keramiken durchgeführt. Hydrothermale korrosive Bedingungen liegen beispielsweise beim Tiefbohren in geothermischen Schichten [199] oder bei der Umwandlung von feuchter Biomasse in Energie vor [200]. Oxidative und thermische Beanspruchungen finden sich im Bereich von Hochleistungsturbinen, bei denen mehrlagige Schichtsysteme wie EBCs und TBCs zum oxidativen oder thermischen Schutz metallischer Legierungen verwendet werden [10, 12-15]. Für die SiOC/ZrO₂-Komposite ist die oberflächennahe Zirkonbildung durchaus erwünscht, da Zirkon eine effektive Sauerstoff-Diffusionsbarriere darstellt [87, 201].

Die hydrothermale Korrosionsbeständigkeit in subkritischen Bedingungen und die Oxidationsstabilität sind keine materialeigene Kennwerte, sondern werden durch chemische oder physikalische Änderungen des Materials in Folge einer Wechselwirkung mit einer bestimmten Umgebung oder Atmosphäre hervorgerufen [102]. Das Materialverhalten der Komposite unter diesen beiden Bedingungen wurde an stäbchenförmigen Proben untersucht, die aus heißgepressten Körpern zugeschnitten und geschliffen worden waren. Die angreifbare Oberfläche wird aufgrund vernachlässigbarer offener Porosität mit der geometrischen Oberfläche der Stäbchen gleichgesetzt.

5.3.4.1. Verhalten unter hydrothermalen Bedingungen

Aufgrund ihrer außergewöhnlichen Korrosions- und Oxidationsstabilität zeigen typische kristalline Keramiken wie Aluminiumoxid, Siliciumcarbid und Siliciumnitrid bei Temperaturen bis 1100°C auch in feuchten oder in oxidativen Umgebungen (z.B. in einer Sauerstoff/Wasserdampf-Gasatmosphäre) nur eine geringe Zersetzung [202, 203]. In heißen wässrigen Lösungen sind kristalline Silicium-basierte Keramiken allerdings sehr anfällig für einen hydrothermalen korrosiven Angriff, da Wasser vergleichbar einer Flüssigkeit im überkritischen Zustand ein Korrosionsmedium ist, das sich ziemlich stark von Wasserdampf oder von einer Atmosphäre mit Feuchtigkeit unterscheidet [204]. Das Korrosionsverhalten unter hydrothermalen Bedingungen ist daher nicht mit dem korrosiven Verhalten in Wasserdampf-Atmosphäre identisch. Vielmehr wirkt Wasser in unterkritischen Bedingungen oftmals korrosiver als in überkritischen Bedingungen, da Wasser in unterkritischen Bedingung ein effektiveres ionisches Lösungsmittel als überkritisches Wasser darstellt, z.B. zum Lösen von einfachen Salzen,

Säuren oder Basen. So nimmt das Ionenprodukt des Wassers bis zum kritischen Punkt ($T_{\text{krit.}}: 374^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{krit.}}: 22,1 \text{ MPa}$) zu, während die Kenngrößen überkritischen Wassers deutlich reduziert sind, die für die Auflösung ionischer Substanzen wichtig sind, wie Ionenprodukt, Dichte und dielektrische Konstante [200, 205].

Hydrothermale Korrosion kann für Keramiken bereits unterhalb von 100°C einsetzen, wenn Verunreinigungen oder amorphe Korngrenzen durch Sinteradditive präsent sind [204]. Als Orte mit hoher Defektdichte erleichtern sie einen korrosiven Angriff [206]. Eine selektive und lokale Korrosion der Korngrenzen ist meist der dominierende Korrosionsmechanismus. Doch auch die keramische Matrix selbst wird hydrothermal angegriffen. Siliciumnitrid ist ab etwa 150°C anfällig für eine hydrothermale Korrosion, während SiC und Al_2O_3 als reine Phasen hydrolysebeständiger sind [204]. Über das hydrothermale Korrosionsverhalten Polymer-abgeleiteter Keramiken mit ihrer vollständig amorphen Struktur dagegen gibt es bisher noch keine Studien. Da zudem das SiOC-Netzwerk auf nanoskaliger Ebene als phasensepariert betrachtet werden kann [72], wird kurz das hydrothermale Korrosionsverhalten der einzelnen Phasen des SiOC-Netzwerks (SiO_2 , SiC und Kohlenstoff) vorgestellt. Silica ist unter subkritischen Bedingungen anfällig für hydrothermale Korrosion, da die Si-O-Si-Bindung aufgebrochen wird. Anschließend löst sich Silica relativ einfach als Kieselsäure in Wasser (Glg. 5.19) [207]. Für die Korrosionskinetik spielt die Auflösungsrate des Silicas eine entscheidende Rolle. Durch den damit verbundenen Massenverlust wird von aktiver Korrosion gesprochen [102].



SiC zeigt eine höhere hydrothermale Korrosionsresistenz, da es erst in lösliches Silica umgewandelt werden muss (Glg. 5.20 – 5.23). Die Korrosion des SiC wird von der Freisetzung gasförmiger Zersetzungsprodukte (z.B. CH_4 , CO , CO_2 , H_2) oder von Kohlenstoffbildung begleitet [208, 209]. Kohlenstoff selbst hingegen löst sich aufgrund seiner niedrigen chemischen Reaktivität unter hydrothermalen Versuchsbedingungen nicht in Wasser und ist korrosionsbeständig [200, 209].



Der Korrosionsprozess der Komposite wird in Bezug auf Kinetik und auf Materialveränderungen untersucht. Von besonderem Interesse ist hierbei, ob die ZrO_2 -Partikel Einfluss auf die hydrothermale Beständigkeit nehmen. Die hydrothermalen Korrosionsversuche wurden an der ternären SiOC-Keramik und an dem SiOC/ ZrO_2 -Nanokomposit SiZrOC1 bei drei unterschiedlichen Temperaturen (150 , 200 und 250°C) mit je drei Haltezeiten (25 , 50 und 100 h) durchgeführt, um die Korrosionsraten und Aktivierungsenergien zu bestimmen. Die SiOC-basierten Keramiken unterliegen einem Massenverlust, der mit steigender Temperatur und mit zunehmender Korrosionszeit zunimmt (Tabelle 5.15). Durch

den Massenverlust wird aktive Korrosion angezeigt [102]. Für das ternäre SiOC wächst der Massenverlust von 0,69 wt% bei 150°C auf etwa 2 wt% bei 250°C an (Haltezeit je 100 h), während für den SiZrOC1-Komposit kein nennenswerter Massenverlust bis zu einer Temperatur von 200°C auftritt. Die Einbettung der ZrO₂-Partikel in die SiOC-Matrix verbessert den hydrothermalen Korrosionswiderstand im Vergleich zum ternären SiOC.

Tabelle 5.15: Oberflächenspezifischer Massenverlust (mg cm^{-2}) der ternären SiOC-Keramik und des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits SiZrOC1 durch hydrothermale Korrosion in Abhängigkeit der Korrosionstemperatur und -dauer.

Temperatur / °C	Haltezeit / h	SiOC		SiZrOC1	
		$\Delta m / \%$	$(\Delta m/A) / \text{mg cm}^{-2}$	$\Delta m / \%$	$(\Delta m/A) / \text{mg cm}^{-2}$
150°C	25	0,44	0,056	0,03	0,057
	50	0,50	0,056	0,04	0,080
	100	0,69	0,120	0,06	0,100
200°C	25	0,14	0,260	0,11	0,230
	50	0,18	0,335	0,14	0,290
	100	0,44	0,924	0,23	0,480
250°C	25	1,71	3,200	0,38	0,780
	50	1,79	3,36	0,56	1,100
	100	1,96	3,69	0,94	1,900

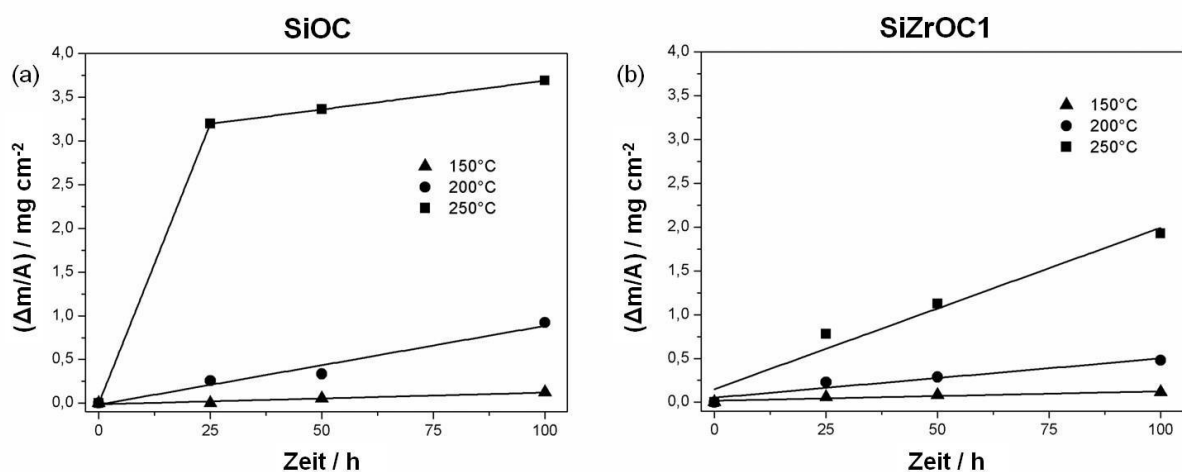


Abbildung 5.29: Oberflächenspezifischer Massenverlust in Abhängigkeit der Temperatur und der Korrosionsdauer für (a) das ternäre SiOC und (b) für den SiOC/ZrO₂-Nanokomposit SiZrOC1. Die mit Hilfe der linearen Ausgleichsgeraden bestimmten Korrosionsraten k_{Korr} finden sich in Tabelle 5.16.

Unter Annahme einer aktiven Korrosion werden für alle Proben Korrosionsraten bestimmt. Hierzu wird der oberflächenspezifische Massenverlust (mg cm^{-2}) über der Korrosionszeit aufgetragen und die lineare Ausgleichsgerade ermittelt. Die Steigung der Gerade ist zugleich die Korrosionsrate (Abbildung 5.29). Das ternäre SiOC zeigt eine Korrosionsrate von $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bei 150°C (Tabelle 5.16). Mit steigender Korrosionstemperatur nimmt die Rate zu (z.B. $9,3 \cdot 10^{-3} \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bei 200°C). Überraschenderweise ist die Rate ($6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$) für die Korrosionstemperatur 250°C deutlich niedriger als für 200°C . Allerdings scheint bei 250°C das destillierte Wasser als Korrosionsmedium mit Silicium in Form von Kieselsäure bereits nach 25 h gesättigt zu sein, jedenfalls wird eine hohe Siliciumkonzentration im Wasser (bei 250°C) für das ternäre SiOC festgestellt. Eine weitere Auflösung von Silica findet daher fast nicht mehr, so dass eine gesättigte Lösung angenommen wird, wie später noch ausgeführt wird. Auch der höhere Massenverlust bei 250°C für SiOC im Vergleich zum SiZrOC1-Komposit deuten an (Tabelle 5.15), dass die anfängliche Korrosionsrate viel höher sein muss als die Rate, die im Sättigungsbereich bestimmt wird. Mit dem Massenverlust nach 25 h wird eine Korrosionsrate von $0,1279 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ abgeschätzt, die wesentlich größer ist als die Rate, wenn die Korrosionsdauer von 100 h zu Grunde gelegt wird.

Tabelle 5.16: Korrosionsraten $k_{\text{Korr.}}$ des ternären SiOC und des SiOC/ZrO₂-Nanokomposit SiZrOC1. Die Rate des ternären SiOC von $127,9 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bei 250°C wird aufgrund der Sättigung der wässrigen Lösung mit Silicium (bzw. mit Kieselsäure) anhand des Massenverlusts nach 25 h abgeschätzt. Ohne Berücksichtigung der Sättigung ergibt sich eine deutlich geringere Rate von $6,5 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (*: Messung bei Sättigung).

Temperatur	$k_{\text{Korr.}} \cdot 1000 / \text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$	
	SiOC	SiZrOC1
150°C	$1,6 (\pm 0,2)$	$0,7 (\pm 0,16)$
200°C	$9,3 (\pm 0,2)$	$3,4 (\pm 0,4)$
250°C	$127,9 (6,5^*)$	$15,4 (\pm 0,6)$

Die Korrosionsraten des keramischen SiOC/ZrO₂-Nanokomposits fallen für alle Temperaturen niedriger aus als für das ternäre SiOC. Die SiZrOC1-Keramik besitzt Raten von $0,74 \cdot 10^{-3} \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bei 150°C und $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bei 200°C . Durch Erhöhung der Temperatur auf 250°C nimmt die Korrosionsrate auf $15,4 \cdot 10^{-3} \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ zu. Eine noch etwas höhere hydrothermale Korrosionsresistenz zeigen keramische SiOC/HfO₂-Nanokomposite [210].

Die Aktivierungsenergie für die hydrothermale Korrosion wird mit Hilfe eines Arrhenius-Plots bestimmt (Abbildung 5.30). Für das ternäre SiOC wird die Aktivierungsenergie mit der höheren Korrosionsrate bei 250°C auf 28 kJ mol^{-1} angenähert, die damit der von Silica vergleichbar ist (Tabelle 5.17). Der SiOC/ZrO₂-Komposit (55 kJ mol^{-1}) zeigt gemeinsam mit einem SiOC/HfO₂-Komposit (57 kJ mol^{-1}) eine höhere Aktivierungsenergie in Übereinstimmung mit Werten für oxidische Gläser, die eine Zerstörung des amorphen Silicanetzwerks anzeigen [211]. Im Vergleich dazu besitzen SiC und Si₃N₄ noch höhere

Aktivierungsenergien, die einen anderen Korrosionsmechanismus andeuten. In ihrem Fall wandelt ein hydrothermalen Angriff die Keramiken erst in lösbares Silica um [208, 209, 211].

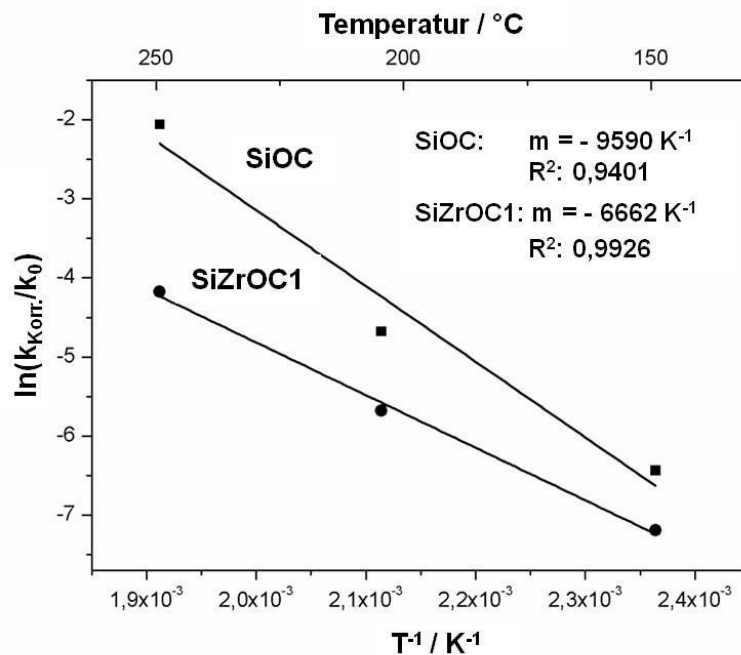


Abbildung 5.30: Arrhenius-Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergien der hydrothermalen Korrosion für das ternäre Siliciumoxycarbid und für den SiOC/ZrO₂-Nanokomposit SiZrOC1.

Tabelle 5.17: Aktivierungsenergien E_a der hydrothermalen Korrosion für das ternäre SiOC und für den SiOC/ZrO₂-Nanokomposit SiZrOC1 im Vergleich mit anderen Gläsern und Keramiken. Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie des ternären SiOC wird die abgeschätzte Korrosionsrate bei 250°C nach 25 h verwendet.

Material	E_a (kJ mol ⁻¹)	Literatur
SiOC	28 (±12)	
SiZrOC1	55,4 (±3,4)	
SiHfOC	56,8 (±11,2)	[210]
Silica	40	[212]
Amorphe Gläser	60 – 85	[213]
Si ₃ N ₄	83 – 108	[214]
SiC	150 – 200	[215, 216]

Ein direkter Vergleich der Korrosionsraten der SiOC-basierten Keramiken mit denen anderer Keramiken sowie deren Bewertung ist ziemlich schwierig, da keine experimentellen Standardbedingungen hierzu existieren [217]. Viele Faktoren, wie das Verhältnis des Wasservolumens zur Probenoberfläche oder die Korrosionsbedingungen (Zeit, Temperatur, Druck) nehmen Einfluss auf die Raten. Dennoch werden die Raten mit denen Silicium-basierter Keramiken verglichen, um sie grob einordnen zu können.

Die Abtragsgeschwindigkeit von amorphem Glas, das neben verschiedenen oxidischen Additiven hauptsächlich aus Silica (60 – 75 wt%) besteht, variiert in destilliertem Wasser bei 160°C von 0,05 - 1 mm a⁻¹, in Abhängigkeit der Glasqualität [218]. Mit Hilfe der Dichte eines amorphen Glases (ρ : 2,5 g cm⁻³) wird die Abtragsgeschwindigkeit in eine oberflächenspezifische Massenverlustrate nach Gleichung 5.24 umgerechnet. Die Rate hochwertigen Glases (0,05 mm a⁻¹, [218]) beträgt somit 1,43·10⁻³ mg cm⁻² h⁻¹ und ist der Rate des ternären SiOC bei 150°C vergleichbar. Gewöhnliches Glas hingegen korrodiert mit 0,0285 mg cm⁻² h⁻¹ (bzw. 1 mm a⁻¹) bereits bei 160°C dreimal so schnell wie SiOC bei 200°C. Relativ gut stimmen die hydrothermalen Korrosionsraten des ternären SiOC bei 250°C und des amorphen Silicas (132·10⁻³ mg cm⁻² h⁻¹ [207] bzw. 0,6 μ m h⁻¹ für $\rho(\text{amorphes SiO}_2) = 2,2 \text{ g cm}^{-3}$ [33]) bei 285°C überein. Die ähnliche Korrosionskinetik wird dem hohen Silicagehalt des ternären SiOC (78 Vol%, Tabelle 5.13) zugeschrieben. Der Anteil des freien Kohlenstoffs (13 Vol%) dagegen ist gering, der für die hydrothermale Korrosion als passiver Füllstoff betrachtet werden kann [208, 209].

$$k_{Korr.}^{Glas} \left(\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2 \text{h}} \right) = \frac{\Delta m_{Korr.}}{A \cdot t} = \frac{\Delta V_{Korr.} \cdot \rho_{Glas}}{A \cdot t} = \frac{A \cdot v_{Korr.} \left(\frac{\text{cm}}{\text{h}} \right) \cdot t \cdot \rho_{Glas}}{A \cdot t} = v_{Korr.} \left(\frac{\text{cm}}{\text{h}} \right) \cdot \rho_{Glas} \left(\frac{\text{mg}}{\text{cm}^3} \right) \quad (5.24)$$

In mehreren Studien wurde das Korrosionsverhalten von Siliciumcarbid und Siliciumnitrid untersucht. SiC zeigt bei 290°C unter hydrothermalen Bedingungen eine Korrosionsrate von 11,1·10⁻³ mg cm⁻² h⁻¹ im Basischen (pH = 10) und von 4,5·10⁻³ mg cm⁻² h⁻¹ im leicht Sauren (pH = 4) [219]. Eine ähnliche Korrosionsresistenz weist Siliciumnitrid zwischen 130 - 210°C mit Korrosionsraten von 5·10⁻⁵ – 0,01 mg cm⁻² h⁻¹ auf. Die Korrosion wird hauptsächlich auf die Auflösung der amorphen Glasphase zurückgeführt, die durch die Sinteradditive präsent ist [214, 220, 221]. Im Vergleich zu kristallinen Silicium-basierten Keramiken weist das ternäre SiOC (0,1279 mg cm⁻² h⁻¹) unter ähnlichen Bedingungen eine Zehnfach-höhere Korrosionskinetik auf, während der SiOC/ZrO₂-Nanokomposit näherungsweise eine vergleichbare Korrosionsresistenz aufweist.

Die verbesserte hydrothermale Korrosionsresistenz des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits im Vergleich zum ternären SiOC wird auf die Präsenz der ZrO₂-Partikel zurückgeführt, die fein verteilt in der amorphen SiOC-Matrix vorliegen. In Wasser zeigt ZrO₂ unter den Versuchsbedingungen eine extrem niedrige Löslichkeit [222], d.h. ZrO₂ ist praktisch unlöslich. Allerdings ist der ZrO₂-Gehalt (7,4 Vol%) des Komposits relativ niedrig, während der Silicagehalt in etwa dem des ternären SiOC entspricht (Tabelle 5.13). Die deutlich höhere Korrosionsresistenz des SiZrOC1-Komposits kann alleine durch ZrO₂ als Füllstoff nicht umfassend erklärt werden. Vielmehr scheinen die ZrO₂-Partikel die amorphe SiOC-Matrix zusätzlich gegen einen korrosiven Angriff zu stabilisieren. Dies legt ein Vergleich der experimentell bestimmten Massenverluste mit den Massenverlusten nahe, die nach Gleichung 5.25 berechnet werden (Tabelle 5.18). Hierbei wird angenommen, der SiOC-Anteil (92,6 Vol%) des Komposits korrodiere mit den Raten des ternären SiOC (Tabelle 5.16). Die korrodierte Oberfläche des

SiOC-Anteils des SiOC/ZrO₂-Komposits wird mit Gleichnug 5.26 abgeschätzt. Mit steigender Temperatur wird der stabilisierende Effekt der ZrO₂-Nanopartikel gegen einen hydrothermalen Angriff aufgrund der zunehmenden Abweichung offensichtlich (Tabelle 5.18), wenngleich die Wirkungsweise noch unklar ist.

$$\Delta m_{calc.}(mg) = t(h) \cdot A_{SiOC}(cm^{-2}) \cdot k_{Korr.}^{SiOC}(mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}) \quad (5.25)$$

$$\text{mit } A_{SiOC} = \frac{A_{Komp.}}{V_{Komp.}} \cdot V_{SiOC} = \frac{A_{Komp.}}{V_{Komp.}} \cdot V_{Komp.} \cdot Vol\%_{SiOC} = A_{Komp.} \cdot 0,926 \quad (5.26)$$

Tabelle 5.18: Der Vergleich der experimentell ermittelten ($\Delta m_{exp.}$) und der berechneten ($\Delta m_{ber.}$) Massenverluste des SiOC/ZrO₂-Komposits SiZrOC1 verdeutlicht den stabilisierenden Effekt der ZrO₂-Nanopartikel. Es wird angenommen, der SiOC-Anteil des Komposits korrodiere mit den Raten des ternären SiOC. Der Massenverlust bei 250°C des ternären SiOC wird mit der nach 25 h abgeschätzten Korrosionsrate von 127,9 mg cm⁻² h⁻¹ berechnet.

Temperatur - Zeit	$\Delta m_{exp.}$ / mg	$\Delta m_{ber.}$ / mg	Abweichung
150°C - 100 h	0,5	0,65	+ 30 %
200°C - 100 h	2,1	3,8	+ 79 %
250°C - 25 h	3,4	13,0	+ 281 %

Um weitere Informationen bezüglich der hydrothermalen Korrosion zu gewinnen, wird das Wasser als Korrosionsmedium analysiert, in dem sich Elemente oder Substanzen der Proben lösen können. Die Silicium- und die Zirkoniumkonzentration des deionisierten Wassers nach der Korrosion wurde mittels ICP-OES bestimmt. Zuvor wurden ICP-OES Messungen an Leerproben („BLANK“-Proben) durchgeführt, d.h. an deionisiertem Wasser, das in den Autoklaven den gleichen Bedingungen wie die Keramiken ausgesetzt war. Das Wasser der Leerproben hat eine sehr geringe Konzentration an Silicium (ca. 0,5 mg L⁻¹) und enthält kein Zirkonium.

Das deionisierte Wasser besitzt vor den Korrosionsexperimenten einen pH-Wert von 7,04, der für alle Proben durch die hydrothermale Korrosion abnimmt. Bei 250°C beträgt der pH-Wert des Wassers nach 100 h Korrosion 4,6 für SiOC und 5,2 für SiZrOC1. Die Abnahme des pH-Wertes wird der Auflösung von Silica in Form von Kieselsäure zugeordnet. Mit steigender Temperatur und Korrosionsdauer nimmt die Konzentration des Siliciums in der wässrigen Lösung zu (Abbildung 5.31a). Bei der Korrosion von 250°C scheint das ternäre SiOC nur eine geringe Menge an Silicium freizusetzen, obwohl eine erhebliche Menge an Silicium in der Lösung festgestellt wird. Dieses Verhalten steht mit dem Sättigungseffekt der wässrigen Lösung in Zusammenhang. Die Löslichkeit von Kieselsäure beträgt 415 mg L⁻¹ bei 97°C [223] und nimmt auf 1660 mg L⁻¹ bei 340°C zu [224]. Das bei 250°C korrodierte ternäre SiOC erreicht die Löslichkeitsgrenze des Siliciums in Wasser bereits nach 25 h. Zu diesem Zeitpunkt beträgt die Siliciumkonzentration bereits 500 mg L⁻¹. Eine weitere Auflösung des Siliciums wird folglich unterdrückt, so dass die Freisetzungsrates des Siliciums und die Korrosionsrate des ternären SiOC bei 250°C fälschlich deutlich zu niedrig ausfallen.

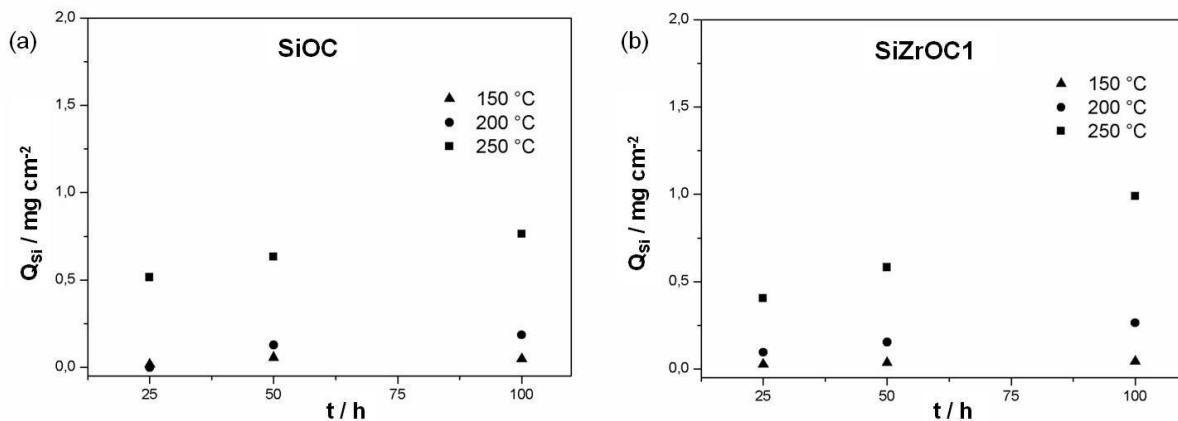


Abbildung 5.31: Oberflächenspezifischer Verlust des Siliciums Q_{Si} in Abhängigkeit der Korrosionsdauer (a) für das ternäre SiOC und (b) für den SiOC/ ZrO_2 -Nanokomposit SiZrOC1.

Der SiOC/ ZrO_2 -Komposit zeigt hingegen keinen Sättigungseffekt. Die höchste gemessene Siliciumkonzentration von knapp 300 mg L^{-1} ist klar unterhalb der Löslichkeitsgrenze der Kieselsäure. Eine Konzentration an Zirkonium in den wässrigen Lösungen wird mittels ICP-OES Messungen nicht festgestellt. Dies ist allerdings auch nicht möglich, da sich die Löslichkeit von ZrO_2 in Wasser ($< \text{ca. } 5 \mu\text{g L}^{-1}$ [225]) unterhalb der Nachweisgrenze der ICP-OES Messung ($15 \mu\text{g L}^{-1}$) befindet. Unter den hydrothermalen Versuchsbedingungen ist Zirkonium praktisch unlöslich. Entsprechend ist die hydrothermale Korrosionsresistenz des Komposits besser. Allerdings ist ZrO_2 trotz seiner sehr geringen Löslichkeit in Wasser anfällig für hydrothermale Korrosion, da sie eine Phasenumwandlung in die monokline ZrO_2 -Modifikation im Temperaturbereich von $200 - 300^\circ\text{C}$ hervorrufen kann [226-229]. Durch die damit verbundene Volumenzunahme von ca. $3 - 5 \text{ Vol}\%$ können Risse entstehen [85, 86]. Als Folge verschlechtern sich die mechanischen Eigenschaften ZrO_2 -basierter Materialien bereits bei relativ niedrigen Temperaturen in wasserhaltiger Umgebung [230]. Aus diesem Grund können oberflächennahe tetragonale ZrO_2 -Körner, die einer Korrosions-induzierten Phasenumwandlung unterliegen, ein katastrophales Versagen des keramischen Bauteils verursachen [231, 232].

Die 100 Stunden korrodierten Keramiken wurden hinsichtlich kristalliner Phasenänderungen mittels Röntgenbeugung untersucht (Abbildung 5.32). Das ternäre SiOC ist nach der hydrothermalen Korrosion unabhängig von der Temperatur röntgenamorph. Der SiZrOC1-Komposit weist eine geringe Menge monoklines ZrO_2 auf, die dem korrosiven Einfluss zugeschrieben wird. Nach 100 Stunden hydrothermalen Korrosion bei 250°C wird der oberflächennahe Gehalt von m- ZrO_2 auf nur $11 \text{ wt}\%$ in Bezug auf den Gesamtgehalt des ZrO_2 (d.h. t- ZrO_2 und m- ZrO_2) mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmt. Dieser Wert ist deutlich niedriger als für ZrO_2 -basierte Keramiken, die unter ähnlichen Bedingungen korrodiert werden. Gesintertes 3YSZ zeigt nach hydrothermalen Korrosion bei 95°C und 120 h mit $48,8 \text{ wt}\%$ einen erkennbar höheren monoklinen ZrO_2 -Gehalt [233].

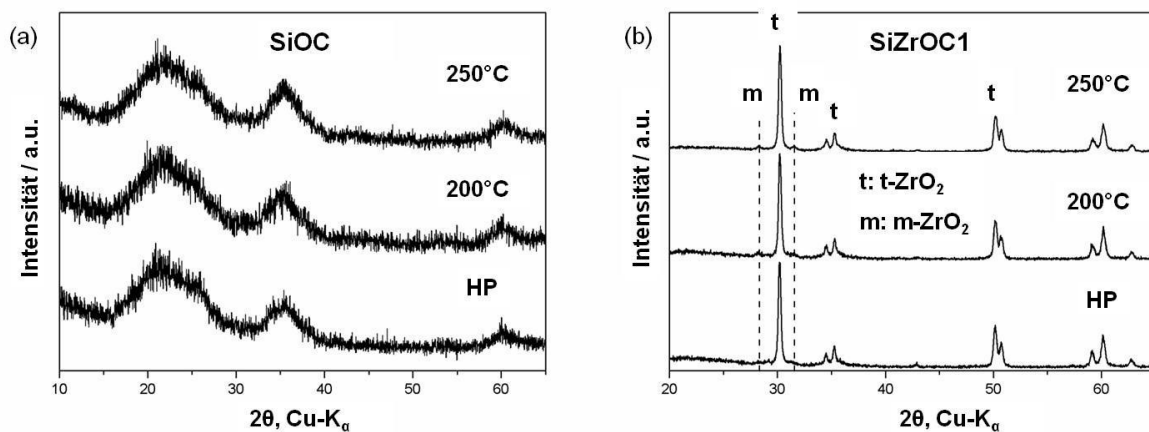


Abbildung 5.32: Phasenänderungen durch hydrothermale Korrosion an den Probenoberflächen analysiert mittels XRD (a) für das ternäre SiOC und (b) für den SiOC/ZrO₂-Nanokomposit SiZrOC1.

Die hohe Stabilität des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits gegen Korrosions-induzierte Phasenumwandlung der tetragonalen ZrO₂-Partikel wird auf zwei Gründe zurückgeführt. Zum einen ist die Partikelgröße mit etwa 37 nm gering. Der Einfluss der Partikelgröße auf die Phasenumwandlung wurde anhand der Auslagerung von tetragonalen ZrO₂-Keramiken in Umgebungsatmosphäre untersucht. Gesintertes ZrO₂ mit einer Korngröße von 590 nm hat einen monoklinen ZrO₂-Gehalt von 6,7 wt%, wenn die Auslagerung bei 200°C für 50 h in Umgebungsatmosphäre stattfindet. Mit einer Korngröße von 1,1 µm ist der Umwandlungsgrad unter gleichen Bedingungen mit 72,4 wt% erkennbar höher [233]. Zum anderen schützt die SiOC-Matrix die eingebetteten ZrO₂-Partikel vor direktem Kontakt mit dem Wasser bzw. vor einem hydrothermalen Angriff, so dass der monokline ZrO₂-Gehalt des korrodierten Komposits temperaturunabhängig zu sein scheint. Die starre SiOC-Matrix erschwert zudem die Phasenumwandlung durch Verhinderung der Volumenausdehnung der ZrO₂-Partikel. Während somit die SiOC-Matrix die tetragonalen ZrO₂-Nanopartikel größtenteils vor einer Korrosion-induzierten Phasenumwandlung schützt, erhöhen die ZrO₂-Nanopartikel die hydrothermale Korrosionsresistenz des ternären SiOC, da ZrO₂ unter diesen Bedingungen praktisch unlöslich ist. Aus diesem Grund kann die deutlich verbesserte Korrosionsbeständigkeit des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits als ein außergewöhnliches Beispiel eines synergistischen Effekts für Polymer-abgeleitete keramische Nanokomposite betrachtet werden.

Änderungen der Mikrostruktur durch die hydrothermale Korrosion wurden mit REM untersucht. Das ternäre SiOC weist eine poröse Oberfläche auf (Abbildung 5.33), während der SiZrOC1-Komposit unter gleichen Bedingungen der höheren Korrosionsresistenz entsprechend weniger stark angegriffen wird. Die offene Porosität des ternären SiOC nimmt mit steigender Temperatur und Haltezeit bis auf 1,75 Vol% (bei 250°C) zu. Durch die Sättigung der wässrigen Lösung mit Silicium bei 250°C ist die offene Porosität bereits nach 25 h erreicht und ändert sich in der Folge kaum noch.

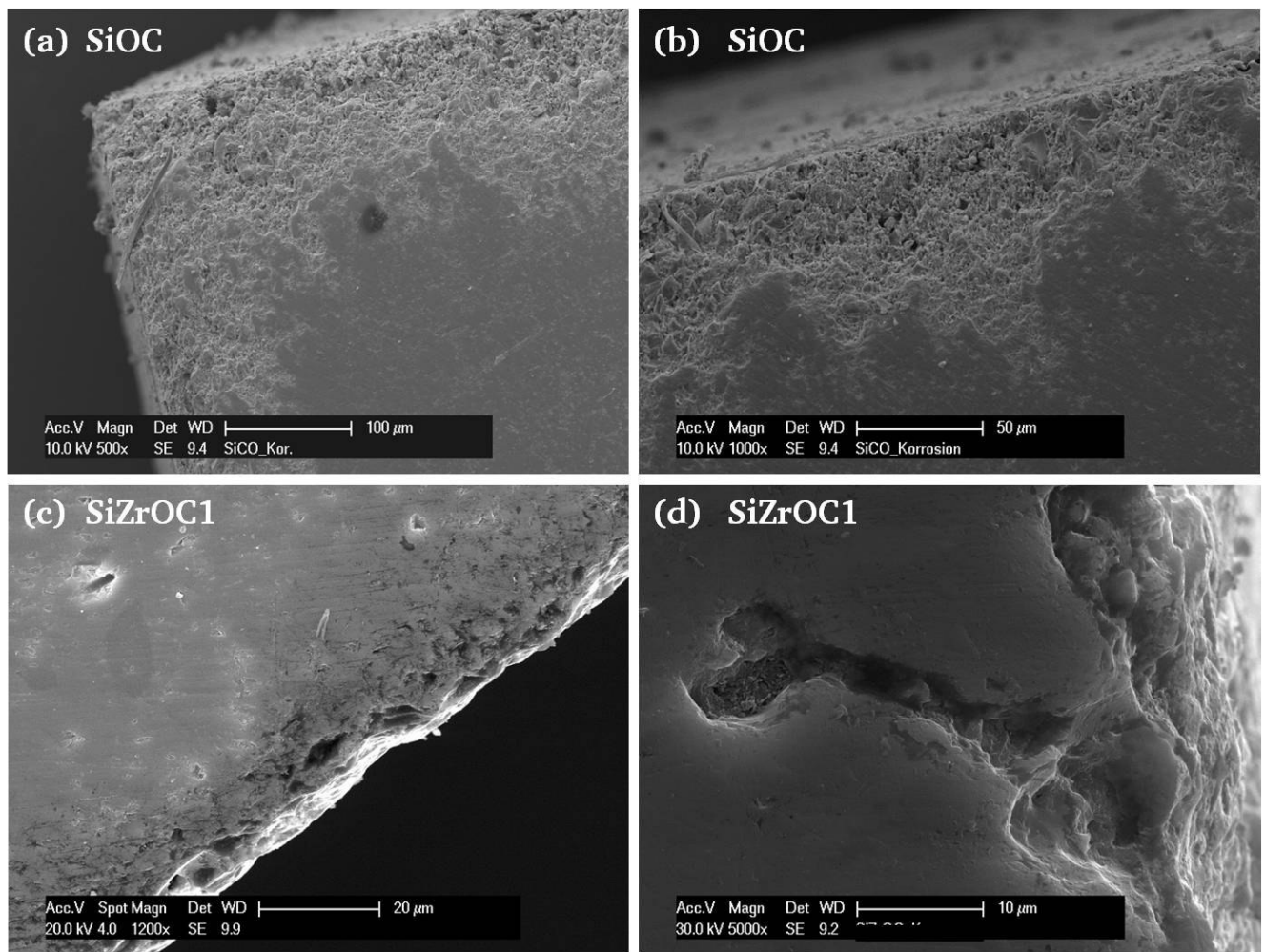


Abbildung 5.33: Einfluss der hydrothermalen Korrosion auf die Probenoberflächen untersucht mittels REM im SE-Modus (a,b) für das ternäre SiOC und (c,d) für den SiOC/ZrO₂-Nanokomposit SiZrOC1.

Zusammenfassung

Insgesamt zeigen das ternäre SiOC und der SiOC/ZrO₂-Nanokomposit unter hydrothermalen Bedingungen aktive Korrosion mit linearer Geschwindigkeitskonstante, die der Freisetzung von Silicium in die wässrige Lösung zugeschrieben wird. Die Korrosionsrate des ternären SiOC entspricht in etwa der von Silica, während der SiOC/ZrO₂-Komposit eine deutlich höhere Korrosionsresistenz zeigt, die aber nicht ganz die Beständigkeit von Siliciumnitrid oder -carbid erreicht. Die Verbesserung der hydrothermalen Korrosionsresistenz durch die ZrO₂-Partikel wird einem einzigartigen synergistischen Effekt zugeschrieben: Zum einen ist ZrO₂ in den Versuchsbedingungen nahezu unlöslich in Wasser. Darüber hinaus scheinen die ZrO₂-Partikel die SiOC-Matrix gegen einen hydrothermalen Angriff zu stabilisieren. Zum anderen schützt die SiOC-Matrix die tetragonalen ZrO₂-Partikel vor einer Korrosions-induzierten Phasenumwandlung in die monokline Modifikation, die durch einen hydrothermalen Angriff leicht hervorgerufen wird und mit einer kritischen Volumenzunahme von 3 – 5 Vol% verbunden ist. Aufgrund der Einbettung der ZrO₂-Partikel in die SiOC-Matrix und ihrer Nanokristallinität wird die Phasenumwandlung nahezu vollständig unterdrückt.

5.3.4.2. Hochtemperatur-Oxidationsverhalten

Die Oxidationsversuche der SiOC-Keramik und der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite wurden bei 1300, 1400 und 1500°C an Luftatmosphäre mit Haltezeiten von bis zu 100 Stunden durchgeführt. In diesem Temperaturbereich bewegen sich die Keramiken im Grenzbereich ihrer thermischen Stabilität. Das ternäre SiOC kann bis 1400°C, die SiOC/ZrO₂-Nanokomposite können bis 1500°C als stabil in Bezug auf Zersetzung betrachtet werden (siehe Kapitel 5.3.3. Hochtemperaturstabilität). Die verbesserte thermische Stabilität der ZrO₂-modifizierten Keramiken wird der oberflächennahen Zirkonbildung zugeschrieben, die in oxidativer Atmosphäre durchaus erwünscht sein kann, da Zirkon eine sehr effektive Sauerstoffbarriere ist [87, 201]. Im Oxidationsexperiment bei 1300°C fand eine sehr geringe absolute Massenänderung statt. Zugleich bildete sich Zirkon sehr langsam. Zur Intensivierung der oxidativen Wirkung wurde die Temperatur für die folgenden Oxidationsexperimente erhöht. Den experimentellen Daten und der Diskussion über das Oxidationsverhalten der SiOC-basierten Keramiken ist eine kurze Beschreibung über die Oxidationskinetik von Silicium bzw. von Silicium-basierten Materialien vorangestellt. Zudem werden Schwierigkeiten zur Bestimmung der Oxidationskinetik für die Materialklasse der PDC diskutiert.

5.3.4.2.1. Grundlagen Silicium-basierter Materialien

Die kinetische Beschreibung des Oxidationsverhaltens Silicium-basierter Materialien (z.B. von SiC und Si₃N₄) geht auf eine Untersuchung zur Oxidationskinetik an reinem Silicium zurück, die von Deal und Grove durchgeführt wurde [234]. Der Oxidation von Silicium liegt durch die Bildung von Silica eine einfache Reaktion zu Grunde, die zu einer Massenzunahme von 114 % führt.



Die Oxidationskinetik von Silicium kann präzise mit Gleichung 5.28 beschrieben werden.

$$x_0^2 + Kx_0 = k_{p/s}(t + \tau) \quad (5.28)$$

x_0 : Oxidschichtdicke (aus Silica) / nm

K: Konstante / nm

$k_{p/s}$: Parabolische Oxidationsrate als Schichtdickenwachstumsrate / nm² s⁻¹

τ : Zeitverschiebung als Folge einer bereits vorhandenen Oxidschicht / s

Mit zunehmender Oxidationsdauer bildet sich für Silicium im Temperaturbereich von 800 – 1400°C eine langsam wachsende Silicaschicht, die eine Diffusionsbarriere für den eindringenden molekularen Sauerstoff darstellt und das Material unterhalb der Oxidschicht vor rascher Oxidation schützt [234]. Dieser Fall wird als passive Oxidation und die Silicaschicht als Passivierungsschicht bezeichnet. Hierbei wächst die Oxidschichtdicke x_0 mit der Oxidationsdauer langsam an und verlängert dadurch den Diffusionsweg des Sauerstoffs. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt stellt sich die Diffusion des eindringenden Sauerstoffs durch die Oxidschicht heraus [29, 234]. Mit zunehmender Dauer nimmt die

Oxidationskinetik daher ab und zeigt parabolisches Verhalten, das einen diffusionslimitierten Prozess kennzeichnet und mit Gleichung 5.30 vereinfacht beschrieben werden kann.

$$x_0^2 \cong k_{p/s} \cdot t \quad (5.29)$$

Zum einen kann die Oxidationskinetik über das Anwachsen der Silicaschichtdicke x_0 ermittelt werden. Nach Gleichung 5.29 kann durch Auftragung der quadrierten Oxidschichtdicke in Abhängigkeit der Zeit die parabolische Oxidationsrate als Steigung der Ausgleichsgeraden in Form der Schichtdickenwachstumsrate $k_{p/s}$ bestimmt werden. Diese Methode wird als relativ präzise eingestuft, da das Anwachsen der schützenden Silicaschicht alleine auf den oxidativen Prozess zurückgeführt wird.

Zum anderen kann die Oxidationskinetik mit Hilfe der oberflächenspezifischen Massenzunahme ermittelt werden, bei der die Massenzunahme nach Gleichung 5.30 auf die oxidierbare Oberfläche bezogen wird. Diese Methode erfordert daher eine möglichst genaue Angabe der Probenoberfläche. Im Fall der heißgepressten SiOC-basierten Keramiken wird aufgrund der vernachlässigbaren offenen Porosität in guter Näherung die oxidierbare Oberfläche mit der Probenoberfläche der keramischen Stäbchen gleichgesetzt. Durch Auftragung der quadrierten spezifischen Massenzunahme in Abhängigkeit der Zeit kann die parabolische Oxidationsrate $k_{p/m}$ als Steigung der Ausgleichsgerade in Form einer Nettogewichtszunahmerate gemäß Gleichung 5.30 bestimmt werden.

$$\left(\frac{\Delta m}{A} \right)^2 = k_{p/m}(T) \cdot t \quad (5.30)$$

Δm : Massenzunahme (mg)

A: Oberfläche der keramischen Stäbchen /cm²

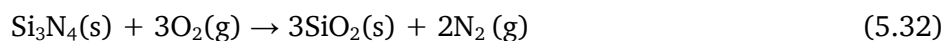
$k_{p/m}$: Parabolische Oxidationsrate als Nettogewichtszunahmerate / mg² cm⁻⁴ h⁻¹

Die Methode über die spezifische Massenzunahme kann unpräzise sein, wenn die Oxidation Silicium-basierter Materialien von einem weiteren Prozess mit einer Massenänderung begleitet wird. Finden zum Beispiel zeitgleich Prozesse mit Massenverlust (z.B. Verbrennung des Kohlenstoffs oder Zersetzung) während der Oxidation statt, reduziert sich der experimentell resultierende Massengewinn, der tatsächlich höher ausfiele, fände nur die Oxidation statt. Wird dann dennoch der resultierende Massengewinn ausschließlich der Oxidation zugeschrieben, ergeben sich falsche, d.h. zu niedrige Oxidationsraten. Die Unsicherheit dieser Methode kann durch Anwendung von *in-situ* Techniken wie TGA reduziert werden [235], mit denen permanent der Massenverlauf bestimmt wird.

Die Bestimmung der Oxidationskinetik über das Anwachsen der Oxidschichtdicke benötigt viel Probenmaterial. Zu jeder Kombination aus Oxidationsdauer, Temperatur und Zusammensetzung muss ein Querschliff eines keramischen Stäbchens für REM-Untersuchungen präpariert werden, was sehr aufwendig und zeitintensiv ist. Darüber hinaus muss ein Abplatzen der Oxidschicht vermieden werden, obwohl die Silicaschicht üblicherweise nur wenige Mikrometer dick ist. Meist variiert die Oxidschichtdicke zudem uneinheitlich [31, 236-238], was ihre Bestimmung zusätzlich erschwert.

Aufgrund des knappen Probenmaterials wird die Oxidationskinetik über die spezifische Massenzunahme bestimmt. Hierzu wurde die Masse der keramischen Stäbchen schrittweise *ex-situ* (d.h. außerhalb des Ofens) in Abhängigkeit der Oxidationszeit festgestellt.

Die Bildung einer Passivierungsschicht aus Silica einschließlich des damit verbundenen parabolischen Oxidationsverhaltens findet gewöhnlich für Silicium-basierte Materialien statt (z.B. SiC und Si₃N₄ [208, 235], PDC [29]). Siliciumcarbid oxidiert unter Freisetzung von Kohlenmonoxid (Gleichung 5.31) und Siliciumnitrid unter Freisetzung von Stickstoff zu Silica (Gleichung 5.32). Die Oxidation wird von Massenzunahme in Höhe von etwa 50 % für SiC bzw. von 29 % für Si₃N₄ begleitet.



Die Zersetzungsgase Kohlenmonoxid bzw. Stickstoff diffundieren leicht [29] oder mit vergleichbarer Geschwindigkeit wie molekularer Sauerstoff durch die Silicaschicht [239], so dass auch für kristalline Silicium-basierte Keramiken die Diffusion von Sauerstoff durch Silica als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Oxidation betrachtet wird.

5.3.4.2.2. Oxidationsverhalten des ternären SiOC

Das Oxidationsverhalten des ternären SiOC bei 1300°C und 1400°C ist exemplarisch in Abbildung 5.34a durch Auftragung der spezifischen Massenänderung über der Oxidationsdauer bei 1400°C gezeigt. Nach geringfügigen und kurzzeitigen Massenverlust (ca. 2 - 5 h) folgt eine Phase mit einem kontinuierlichen Massengewinn, der über eine lange Oxidationsdauer (bis 50 h) als parabolisch beschrieben werden kann. Anschließend ändert sich die Masse nur noch sehr gering, bis sie schließlich konstant bleibt. Um die Massenänderung zu Beginn der Oxidation besser verfolgen zu können, wird die Masse zunächst in kleinen, mit zunehmender Dauer in größeren Zeitintervallen erfasst.

Das Oxidationsverhalten lässt sich mit der Mikrostruktur der ternären SiOC-Keramik erklären, die als ein mehrphasiges System mit amorphem Silica als Matrixphase betrachtet werden kann, in die nanokristalline SiC-Ausscheidungen und freier Kohlenstoff eingebettet sind [72, 74] (siehe Kapitel 5.3.2 Zusammensetzung und Mikrostruktur). Während Silica oxidationsstabil ist, sind die eingelagerten Phasen oxidationsanfällig. Kohlenstoff oxidiert zu flüchtigen Substanzen (z.B. CO) [208, 209], die den kurzzeitigen Massenverlust zu Beginn der Oxidation zu erklären vermögen. Die nanokristallinen SiC-Ausscheidungen oxidieren hingegen unter Massenzunahme zu Silica (Glg. 5.31). Dadurch wird der Aufbau einer Passivierungsschicht aus Silica unterstützt, die eine weitere Oxidation verlangsamt [102, 208]. Übereinstimmend mit dem parabolischen Oxidationsverhalten wird ab dem Zeitpunkt der Massenzunahme die Entstehung einer langsam wachsenden Passivierungsschicht aus Silica angenommen, die eine weitere Oxidation des Materialinneren deutlich hemmt.

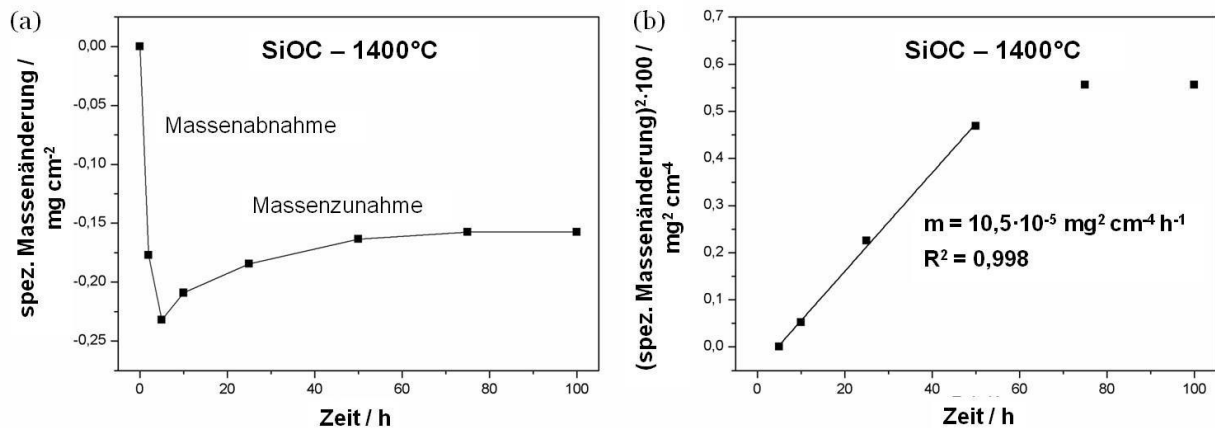


Abbildung 5.34: (a) Oxidationsverhalten des ternären SiOC bei 1400°C mit kurzzeitigem Massenverlust und anschließender Massenzunahme. (b) Durch Auftragung der quadrierten spezifischen Massenzunahme in Abhängigkeit der Oxidationsdauer zeigt sich, dass die Oxidationskinetik über einen längeren Zeitraum parabolisch beschrieben werden kann. Die Steigung der linearen Ausgleichsgeraden ist die parabolische Oxidationsrate.

Zeitabhängige, *ex-situ* durchgeführte Röntgenbeugungsmessungen von den oxidierten Oberflächen des ternären SiOC bestätigen die Präsenz von Silica in Form von Cristobalit, das mit zunehmender Oxidationsdauer und -temperatur rasch und ausgeprägt kristallisiert (Abbildung 5.35). Bei 1500°C wird Cristobalit bereits nach zwei Stunden Oxidation festgestellt (Abbildung 5.35b).

Nach längerer Oxidationsdauer ($t > 50 \text{ h}$ bei 1400°C) liegt die Massenzunahme erkennbar unterhalb des parabolischen Verhaltens (Abbildung 5.34b). Besonders bei der Oxidationstemperatur 1300°C fallen die absoluten Massenänderungen der keramischen Stäbchen sehr niedrig aus. In dieser Phase wird eine Massenzunahme durch die Oxidation angenommen, die nicht mehr korrekt erfasst werden kann. Auf der anderen Seite spiegelt sich die Kompaktheit der Proben wieder, da sie nur eine geringe oxidierbare Oberfläche besitzen. Insbesondere zeigt dies aber auch die hohe Oxidationsresistenz des ternären SiOC an.

Die parabolische Oxidationsrate wird ab dem Zeitpunkt der Massenzunahme bestimmt, z.B. bei 1400°C nach 5 h (Abbildung 5.34). Da alle Probenoberflächen weißlich gefärbt und erkennbar oxidativ angegriffen waren, wird die Auflagefläche der Probenoberfläche zugerechnet. Die parabolischen Oxidationskonstanten des ternären SiOC betragen $6,9 \cdot 10^{-5} \text{ mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{h}^{-1}$ bei 1300°C und $10,5 \cdot 10^{-5} \text{ mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{h}^{-1}$ bei 1400°C (Tabelle 5.19). Aufgrund der Diffusion des eindringenden molekularen Sauerstoffs als thermisch aktivierter Prozess nimmt die parabolische Rate mit steigender Temperatur zu [29, 234].

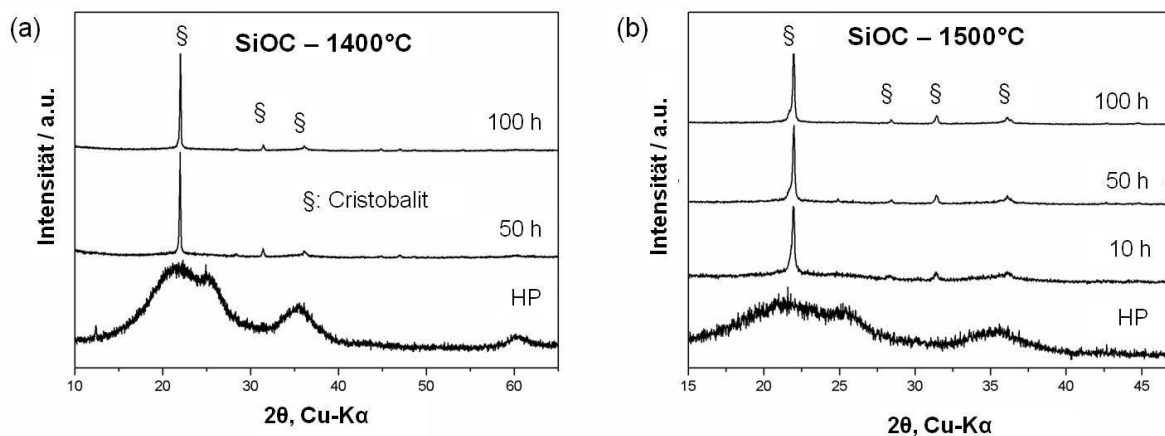


Abbildung 5.35: Cristobalit-Kristallisation an den Probenoberflächen der ternären SiOC-Keramik während der Oxidation an Luft bei (a) 1400°C und (b) bei 1500°C.

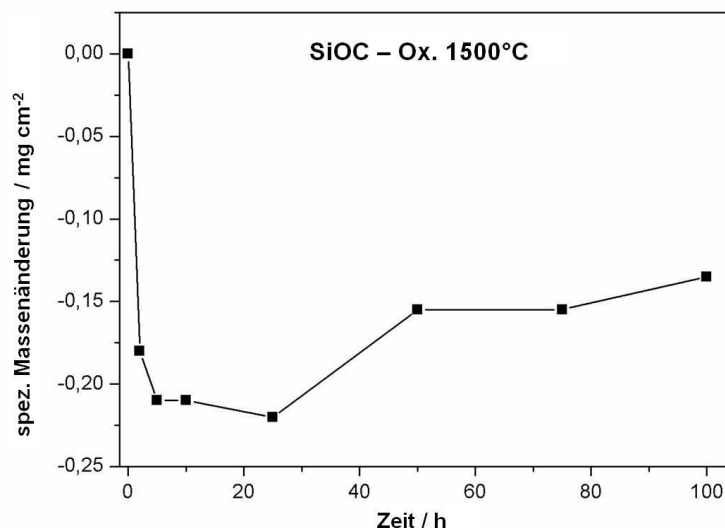


Abbildung 5.36: Uneinheitliches Oxidationsverhalten des ternären SiOC bei 1500°C.

Bei 1500°C liegt ein verändertes Oxidationsverhalten vor. Die Phase der Massenabnahme zieht sich über 25 h hin und die Massenzunahme gehorcht keinem parabolischen Verlauf (Abbildung 5.36), obwohl Cristobalit bei 1500°C sehr schnell und intensiv an der Oberfläche kristallisiert (Abbildung 5.35b). Eine parabolische Konstante kann folglich nicht bestimmt werden. Das Oxidationsverhalten des ternären SiOC bei 1500°C wird auf das Überschreiten der thermischen Stabilitätsgrenze von 1400°C zurückgeführt. Vermutlich blähen Zersetzungsgase (z. B. CO, CO₂ und SiO) die Oxidschicht lokal auf und beschädigen sie, wie Poren und blasenartige Strukturen an den Oberflächen der oxidierten Probe (2 h) nahe legen. Zugleich begünstigt die Kristallisation die Entstehung von Defekten (Abbildung 5.37a), da sie bevorzugte Stellen für eine Rissbildung sind. Über die Defekte entstehen lokal nicht von der Silicaschicht geschützte Bereiche, die einen raschen Zugang des Sauerstoffs an die Grenzfläche

Oxidschicht/Materialinneres ermöglichen [29, 240]. Als Folge macht sich ein uneinheitliches Oxidationsverhalten bei 1500°C bemerkbar.

Mit zunehmender Oxidationsdauer ($t \geq 5$ h) beginnt die Oxidschicht in kleine Einzelstücke mit einer Größe von etwa 50 μm zu zerbrechen (Abbildung 5.37b). Die Entstehung der Risse wird der intensiven Kristallisation von Cristobalit an den Probenoberflächen zugeschrieben. Zum einen können Spannungen durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Oxidschicht, d.h. von Silica oder Cristobalit, und dem ternären SiOC hervorgerufen werden [235]. Zum anderen unterliegt Cristobalit beim Abkühlen um 270°C einer Phasenumwandlung von der hochtemperaturstabilen kubischen β - in die tetragonale α -Modifikation, die mit einer Volumenabnahme von 3,2 – 5 Vol% verbunden ist [190, 191]. In den bei Raumtemperatur gemessenen Diffraktogrammen tritt Cristobalit in der α -Modifikation auf. Nach 100 h Oxidation setzt sich die Oxidschicht aus vielen kleinen Einzelstücken mit einer Größe von etwa 10 μm zusammen (Abbildung 5.37c). Darüber hinaus deuten die REM- Aufnahmen auf ein lokales Aufschmelzen der Oxidschicht hin (Abbildung 5.37d), durch welche die Oxidschicht in die Lage versetzt zu werden scheint, Defekte und Risse zu verringern oder gar zu schließen [241]. Möglicherweise zeigt sich daher mit längerer Oxidationsdauer eine Stabilisierung des Oxidationsverhaltens.

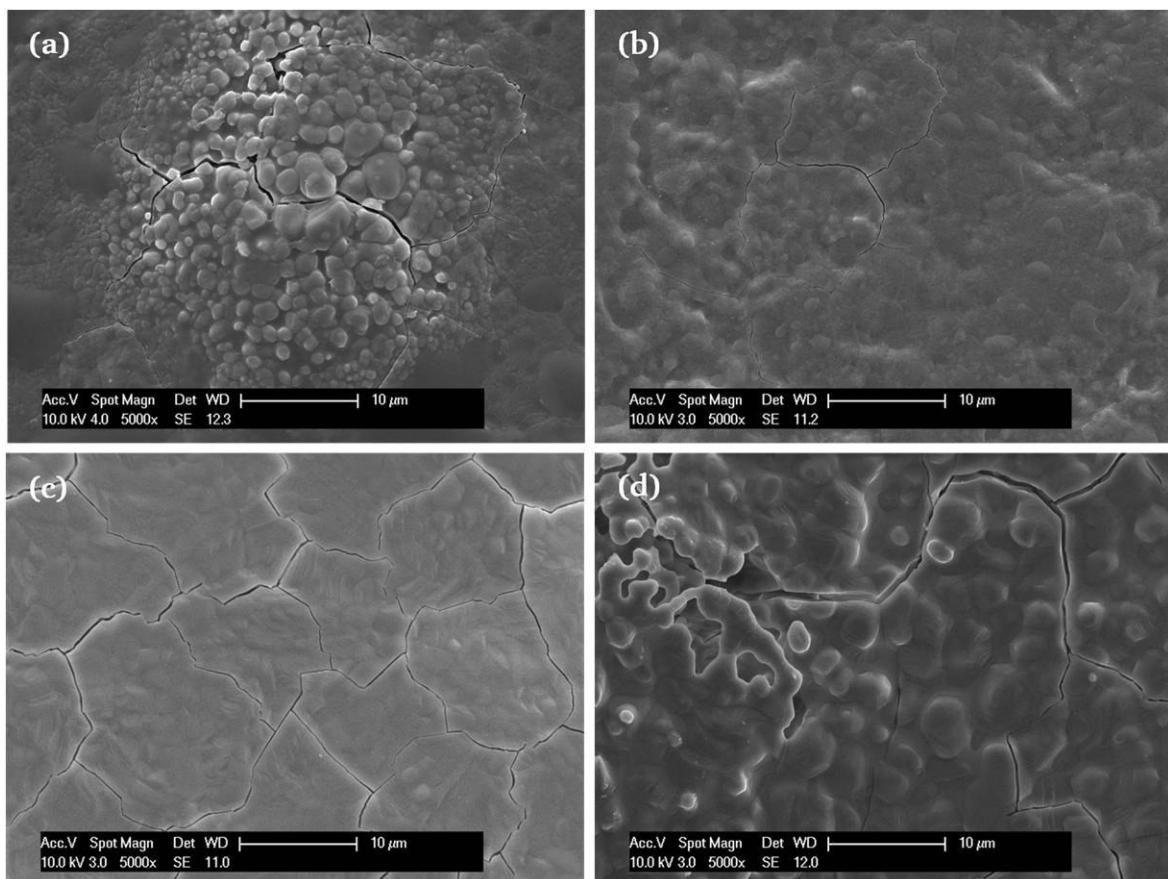


Abbildung 5.37: REM-Untersuchungen der Probenoberfläche des bei 1500°C oxidierten ternären SiOC. (a) Nach 2 h finden sich Kristallite, Blasen und Risse. (b) Mit zunehmender Oxidationsdauer verstärkt sich die Rissbildung (5 h), (c) so dass eine Struktur aus zahlreichen Einzelstücken resultiert (100 h). (d) Zudem deutet sich ein lokales Aufschmelzen der Oberflächen an (100 h).

5.3.4.2.3. Einordnung der Oxidationsraten des ternären SiOC

Das ternäre SiOC zeigt bei 1300°C und 1400°C über längere Phasen parabolisches Oxidationsverhalten (Tabelle 5.19). Bei 1500°C verhält sich die Oxidation aufgrund der thermischen Zersetzung uneinheitlich, so dass keine parabolische Rate bestimmt werden kann. Die absoluten Werte der parabolischen Konstanten können kritisch bewertet werden, da sie über die spezifische Massenänderung bestimmt wurden. Ungenauigkeiten können sich aus der Näherung der Stäbchenoberfläche als die oxidierbare Probenoberfläche sowie aus der gravimetrischen Messung der Massen ergeben. Problematisch kann weiterhin sein, dass die resultierende Massenzunahme ab dem Zeitpunkt der Massenzunahme alleine der passiven Oxidation nanokristalliner SiC-Ausscheidungen zugeordnet wird. Ein zeitgleicher Massenverlust durch Oxidation segregierten Kohlenstoffs (als CO) kann aber nicht ausgeschlossen werden, zumal sich dieser Prozess zu Beginn der Oxidationsversuche durch den kurzzeitigen Massenverlust bemerkbar macht. Andererseits belegen Raman-Spektren des bei 1500°C oxidierten SiOC, die *ex-situ* von den Oberflächen aufgenommen wurden, anhand der D- (1380 cm⁻¹) und G-Bande (ca. 1586 cm⁻¹) die Präsenz segregierten Kohlenstoffs in den oberflächennahen Bereichen noch nach 100 h Oxidation (Abbildung 5.38). Die Informationstiefe einer Raman-Messung liegt bei etwa 20 - 25 µm [242]. Darüber hinaus kristallisiert mit zunehmender Oxidationsdauer freier Kohlenstoff zu Graphit, erkennbar an der Trennung der zuvor überlagerten G- und D'-Bande (1620 cm⁻¹) [113, 114].

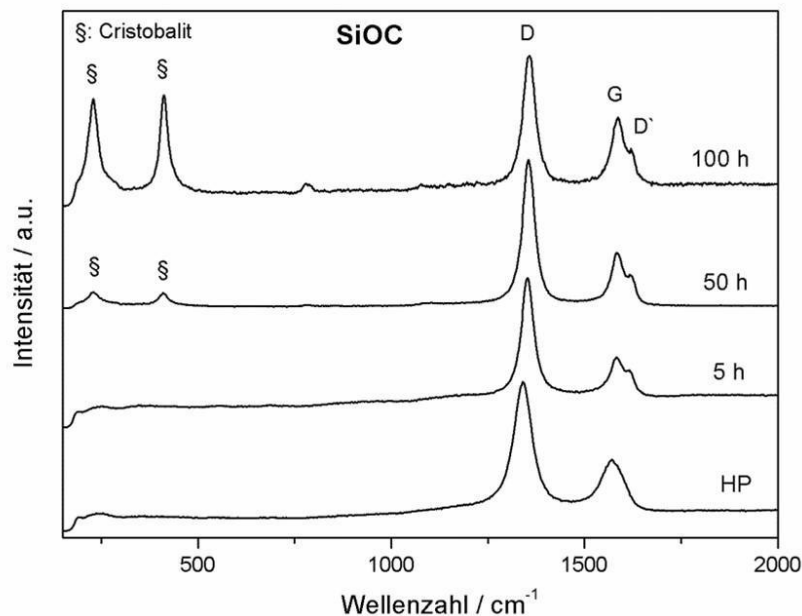


Abbildung 5.38: Raman-Spektren der Probenoberfläche des bei 1500°C oxidierten ternären SiOC in Abhängigkeit der Oxidationszeit im Vergleich zum heißgepressten SiOC (HP).

Die oberflächennahe Präsenz des freien Kohlenstoffs kann jedoch nicht als Beleg für eine verhinderte Oxidation des Kohlenstoffs gewertet werden, da CO langsamer durch Silica entweicht als Kohlenstoff aus dem Materialinneren an die Oberflächen diffundiert [116]. Dennoch zeigt die Präsenz freien Kohlenstoffs in den oberflächennahen Bereichen eine hohe Oxidationsresistenz an. Durch die rasche und intensive Kristallisation von Cristobalit bildet sich an den Oberflächen eine Diffusionsbarriere, die das Eindringen des molekularen Sauerstoffs erschwert [243]. Die Oxidation des Kohlenstoffs wird als oberflächennaher Effekt betrachtet, der einen vernachlässigbaren Massenverlust verursacht. Eine sehr geringe Oxidation des Kohlenstoffs und somit eine leichte Unterschätzung der Oxidationsraten kann daher nicht ausgeschlossen werden. Dies gilt es bei der Bewertung der SiOC-Oxidationsraten zu beachten.

Die parabolischen Oxidationsraten des heißgepressten ternären SiOC sind um etwa das Zwei- bis Dreifache höher als für pyrolysiertes SiOC [241] (Tabelle 5.19). In beiden Fällen wurden die Oxidationsraten an Luft und über die spezifische Massenänderung bestimmt. Die Abweichung kann eine Folge des Heißpressens sein. Während pyrolysiertes SiOC auf gemischten Bindungen basiert [70, 71], entsteht beim Heißpressen ein phasensepariertes System, das ein verändertes Oxidationsverhalten aufweisen kann. Mit dem Heißpressen bei Temperaturen bis zu 1600°C sind allerdings zwei Vorteile verbunden, die eine genauere Bestimmung der Oxidationskinetik im Vergleich zu pyrolysierten Proben über die spezifische Massenzunahme erlauben. Zum einen ist die offene Porosität der Proben vernachlässigbar, so dass die oxidierbare Oberfläche in sehr guter Näherung mit der Stäbchenoberfläche abgeschätzt werden kann. Zum anderen wird die Freisetzung flüchtiger Bestandteile (z.B. CO) während der Oxidation als irrelevant betrachtet. Im Gegensatz dazu beeinflusst die Pyrolysetemperatur die Oxidationsraten stark, wenn die Polymer-Keramik-Umwandlung noch nicht abgeschlossen ist [240, 241]. Im Fall der heißgepressten Proben kann nur die Oxidation des Kohlenstoffs die Massenänderung verfälschen.

Die Aktivierungsenergie für die Oxidation des ternären SiOC wird mit einem Arrhenius-Plot grob anhand von zwei parabolischen Raten (1300°C und 1400°C) auf 92,8 ($\pm 15,5$) kJ mol⁻¹ geschätzt. Damit zeigt das ternäre SiOC eine Aktivierungsenergie (Tabelle 5.19) in einer vergleichbaren Größenordnung wie SiC (Tabelle 5.20) oder Silicium (119 kJ mol⁻¹ [234]), dessen Aktivierungsenergie die Diffusion molekularen Sauerstoffs durch Silica (113 kJ mol⁻¹ [244]) als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Oxidation zuschreibt. Siliciumnitrid dagegen weist eine höhere Oxidationsresistenz auf. An der Siliciumnitrid-Grenzfläche zur Silicaschicht bildet sich zusätzlich eine Sinoitschicht (Si₂N₂O), die eine noch effektivere Diffusionsbarriere als Silica für molekularen Sauerstoff darstellt [236, 245]. Entsprechend besitzt die Oxidation von Si₃N₄ mit 363 - 468 kJ mol⁻¹ eine erkennbar höhere Aktivierungsenergie [235, 246].

Tabelle 5.19: Parabolische Oxidationsraten SiOC-basierter Keramiken als Nettogewichtszunahmeraten $k_{p/m}$ oder als Schichtdickenwachstumsraten $k_{p/s}$. Die stark unterschiedlichen Oxidationsraten der SiAlOC-Keramiken von R. Harshe lassen sich auf unterschiedliche Pyrolysetemperaturen zurückführen: a) 1100°C und b) 1300°C.

Keramik	Atmosphäre / Literatur	$k_{p/m} \cdot 10^5 / \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{h}^{-1}$		$k_{p/s} / \text{nm}^2 \text{s}^{-1}$				$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
		1300°C	1400°C	1200°C	1300°C	1350°C	1400°C	
SiOC ($\text{SiO}_{1.59}\text{C}_{0.66}$)	Luft / Diese Arbeit	6,9 ($\pm 0,7$)	10,5 ($\pm 0,8$)					92,8 ($\pm 15,5$)
SiZrOC1		12,4 (± 1)	27,0 (± 2)					167,4 ($\pm 4,4$)
SiZrOC2		14 (± 1)	27,1 (± 1)					144,5 ($\pm 10,4$)
SiZrTiOC		45 (± 2)						
SiOC ($\text{SiO}_{1.60}\text{C}_{0.80}$)	Luft / R. Harshe [241]	2,2	4,8					190 (± 5)
SiAl _{0.07} O _{1.69} C _{0.47} ^{a)}		2440	4750					201 (± 15)
SiAl _{0.11} O _{1.86} C _{0.47} ^{b)}		45,7	94,4					112 (± 12)
SiO _{1.39} C _{0.31}	Luft / S. Modena et al. [239]					1211 (± 10)		
SiO _{1.51} C _{0.68}						1195 (± 55)		
SiO _{1.07} C _{1.72}						736 (± 45)		
SiO _{1.13} C _{2.71}						786 (± 60)		
SiOC ($\text{SiO}_{0.41}\text{C}_{1.15}$)	Sauerstoff / G. Chollon [29]			4,8				70 (± 7)
SiC _{1.43} (O _{0.08})				6,9	11,0		17,0	95 (± 1)
SiC				6,2			21,0	107 (± 3)
SiCNO ($\text{SiC}_{0.78}\text{N}_{0.39}\text{O}_{0.61}$)				3,1			14,8	165 (± 5)

Tabelle 5.20: Die parabolische Oxidationsrate des ternären SiOC im Vergleich zu Oxidationsraten von Siliciumcarbid oder -nitrid. In der Originalliteratur angegebene Schichtdickenwachstumsraten $k_{p/s}$ werden mit Hilfe der Faktoren von Luthra in Nettogewichtszunahmeraten $k_{p/m}$ umgerechnet [247], um näherungsweise einen Vergleich zu ermöglichen. Durch Umrechnung erhaltene Nettogewichtszunahmeraten sind mit dem Sternchen (*) gekennzeichnet.

Keramik	Atmosphäre	1300°C		1400°C		1500°C		E_a kJ mol ⁻¹	Literatur
		$k_{p/s}$ nm ² s ⁻¹	$k_{p/m} \cdot 10^5$ mg ² cm ⁻⁴ h ⁻¹	$k_{p/s}$ nm ² s ⁻¹	$k_{p/m} \cdot 10^5$ mg ² cm ⁻⁴ h ⁻¹	$k_{p/s}$ nm ² s ⁻¹	$k_{p/m} \cdot 10^5$ mg ² cm ⁻⁴ h ⁻¹		
SiOC (SiO _{1.59} C _{0.66})	Luft		6,9		9,8			92,8 (±15,5)	Diese Arbeit
SiC (gesintert)	Luft						112		Klemm et al. [248]
HIP-Si₃N₄	Luft						18,7		
HP-Si₃N₄ (Y ₂ O ₃)	Luft						39,6		
α-SiC (gesintert)	Sauerstoff	9	6,2 19,4*	15,8	16,8 34,0*			217 – 289	Costello et al. [249]
HP-SiC	Sauerstoff	11,6	25,0*	31	66,7*			221	
SiC (Einkristall)	Sauerstoff	10,3	22,2*	17,3	37,2*	38,5	82,8*	134 – 197	
CVD-SiC	Sauerstoff				130				Jacobson [250]
CVD-SiC	Sauerstoff	10,4	23,4 22,5*	16,4	35,2*	26,4	56,8*	118	Ogbuji et al. [235]
CVD-Si₃N₄	Sauerstoff	1,5	2,4 1,41*	6,2	5,9*	31,4	30*	363	
CVD-Si₃N₄	Sauerstoff	7 (1350°C)	6,7* (1350°C)						Ogbuji [236]
CVD-Si₃N₄	Sauerstoff	0,76	0,73*	8	7,6*			468	Choi et al. [246]

Über das Oxidationsverhalten des ternären SiOC gibt es nur zwei weitere Studien, in denen die Kinetik über das Anwachsen der Oxidschichtdicke bestimmt wurde. Ein Vergleich mit den hier erzielten Raten von SiOC ist daher nicht möglich. Die eine Oxidationsrate ($4,8 \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$) wurde an einer SiOC-Faser bei 1200°C in trockener Sauerstoffatmosphäre von Chollon bestimmt [29] (Tabelle 5.19). In der anderen Studie von Modena et al. wird der Bereich der parabolischen Oxidationskonstanten des ternären SiOC in Luftatmosphäre bei 1350°C mit $700 - 1200 \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$ angegeben [239]. Die um mehr als zwei Größenordnungen höheren Raten an Luft werden hauptsächlich der Luftfeuchtigkeit zugeschrieben [239]. Eine feuchte Atmosphäre, d.h. eine Atmosphäre mit einem signifikanten Wasserdampfanteil, beschleunigt die Oxidation nicht-oxidischer Keramiken, wenngleich dieser Effekt nicht dramatisch ist [204]. Unter signifikant wird ein Wasserdampfgehalt von mindestens 10 % in Bezug zum Sauerstoff oder von mindestens 2 % in Bezug zur Luft verstanden [202]. Da der Wasserdampf der Luft maximal 4 Vol% betragen kann [251] und die Oxidationsexperimente im Winter durchgeführt wurden, wenn üblicherweise niedrige Luftfeuchtigkeit herrscht, wird kein wesentlicher Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Oxidationskinetik angenommen.

Zudem begünstigt steigender Sauerstoffpartialdruck die Oxidation. Der Unterschied zwischen trockener Sauerstoff- und Luftatmosphäre ist allerdings überschaubar. So haben die parabolischen Oxidationsraten von CVD-SiC ($5,68 \cdot 10^{-3} \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$) und von CVD-Si₃N₄ ($3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$ [235]) in trockener Sauerstoffatmosphäre bei 1500°C die gleiche Größenordnung wie Oxidationsraten in Luftatmosphäre bei 1500°C (gesintertes SiC: $1,12 \cdot 10^{-3} \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$ [248], HIP-Si₃N₄ (Hot-Isostatic Pressed): $1,87 \cdot 10^{-4} \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$ [248], Tabelle 5.20).

In Tabelle 5.19 sind Oxidationsraten des ternären SiOC zusammengefasst. Ein direkter Vergleich mit denen kristalliner Silicium-basierter Keramiken (SiC, Si₃N₄) ist dennoch meist nicht möglich. Die parabolischen Oxidationsraten der kristallinen Keramiken wurden mehrheitlich über das Wachstum der Silicaschichtdicke bestimmt und sind entsprechend als Schichtwachstumsraten $k_{p/s}$ angegeben (Tabelle 5.20). Um dennoch die Oxidationsresistenz des ternären SiOC einordnen zu können, wird die parabolische Schichtdickenwachstumsrate $k_{p/s}$ mit Hilfe der Umrechnungsfaktoren nach Luthra in eine Nettogewichtszunahmerate $k_{p/m}$ nach Gleichung 5.33 umgerechnet [247]. Den Umrechnungsfaktoren liegen die stöchiometrischen Oxidationsreaktionen des Siliciumcarbids bzw. -nitrids (nach Glg. 5.31 bzw. 5.32) sowie das vollständige Entweichen der gasförmigen Oxidationsprodukte (z.B. CO, N₂) zu Grunde.

$$k_{p/m} (\text{kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}) = k_{p/s} (\text{m}^2 \text{ s}^{-1}) \cdot \pi^2 \quad (5.33)$$

Die Konstante π kennzeichnet den Massengewinn für das Einheitsvolumen amorphen Silicas. Sie beträgt 773 für SiC und 515 für Si₃N₄. Die Anwendbarkeit der Faktoren konnte gezeigt werden [235].

In Tabelle 5.20 sind Oxidationsraten kristalliner Silicium-basierter Keramiken (SiC, Si₃N₄) zusammengetragen. Wenn die Raten als Schichtwachstumsraten bestimmt wurden, sind diese ebenfalls angegeben. Ein Vergleich der Oxidationsraten wird dennoch oftmals durch die unterschiedlichen Oxidationsbedingungen hinsichtlich Atmosphäre, Temperatur und Oxidationsdauer erschwert, da wie für die hydrothermalen Korrosionsversuche keine einheitlichen Normen zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens existieren.

Um grob die Oxidationsresistenz des ternären SiOC einordnen zu können, werden die Raten mit denen von CVD-SiC ($23,4 \cdot 10^{-5} \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$) und CVD-Si₃N₄ ($2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$) verglichen, die in trockener Sauerstoffatmosphäre von Obbuji et al. mittels TGA-Messungen bei 1300°C bestimmt wurden [235]. Die Oxidationsrate des ternären SiOC ($6,85 \cdot 10^{-5} \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$ bei 1300°C) ordnet sich zwischen die Raten von CVD-Si₃N₄ und von CVD-SiC ein, so dass die Oxidationsresistenz von SiOC insgesamt als hoch eingestuft werden kann. Eine Untersuchung von Chollon über das Anwachsen der Oxidschichtdicke von SiOC und von SiC legt für beide Materialien eine ähnliche Oxidationskinetik nahe [29] (Vergleiche Tabelle 5.19 und Tabelle 5.20). Beide Materialien bilden eine Silica-basierte Passivierungsschicht (amorphes Silica oder Cristobalit), was sich zudem in der vergleichbaren Aktivierungsenergie der Oxidation widerspiegelt (SiC: 118 kJ mol^{-1} [235], SiOC: 93 kJ mol^{-1}).

Die hohe Oxidationsresistenz des ternären SiOC scheint durch die intensive Kristallisation von Cristobalit an den Probenoberflächen begünstigt zu werden, wobei dessen Einfluss umstritten ist. Zum einen wird von einer unwesentlichen Änderung der Oxidationskinetik bei der Kristallisation von Cristobalit berichtet [29]. Zum anderen soll Cristobalit ($2,32 \text{ g cm}^{-3}$) eine um den Faktor 30 geringere Durchlässigkeit als amorphes Silica ($2,20 \text{ g cm}^{-3}$) besitzen [243]. Die höhere Effizienz des Cristobalits als Sauerstoffbarriere wird der höheren Dichte im Vergleich zum weniger dicht gepackten amorphen Silica zugeschrieben. Bei thermischer Zyklierung neigt Cristobalit allerdings zur Rissbildung, da die Phasenumwandlung während des Abkühlens mit einer Volumenabnahme stattfindet [190, 191]. Die Entstehung von Cristobalit an den Oberflächen ist daher unerwünscht.

5.3.4.2.4. Oxidationsverhalten der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite

Die keramischen SiOC/ZrO₂-Nanokomposite enthalten mit den ZrO₂-Partikeln eine weitere oxidationsstabile Phase. Entsprechend ähnelt das Oxidationsverhalten der Komposite dem des ternären SiOC. Nach einer kurzzeitigen Phase mit Massenverlust (ca. 2-5 h) folgt eine Phase kontinuierlicher Massenzunahme, die ab dem Zeitpunkt der Massenzunahme als parabolisch beschrieben werden kann. Bei 1400°C erstreckt sich diese Phase für die SiZrOC1-Keramik über die gesamte Oxidationsdauer (100 h) und für die SiZrOC2-Keramik über etwa 50 h. Anschließend nimmt die Masse unterhalb des parabolischen Verhaltens zu, bis sie schließlich konstant bleibt (Abbildung 5.39b). In dieser Phase findet nahezu keine Massenzunahme mehr statt. Darüber hinaus verringert sich mit zunehmendem ZrO₂-Gehalt der anfängliche oberflächenspezifische Massenverlust in Übereinstimmung mit dem geringeren Gehalt des freien Kohlenstoffs für die SiOC/ZrO₂-Nanokomposite im Vergleich zum ternären SiOC (Tabelle 5.13).

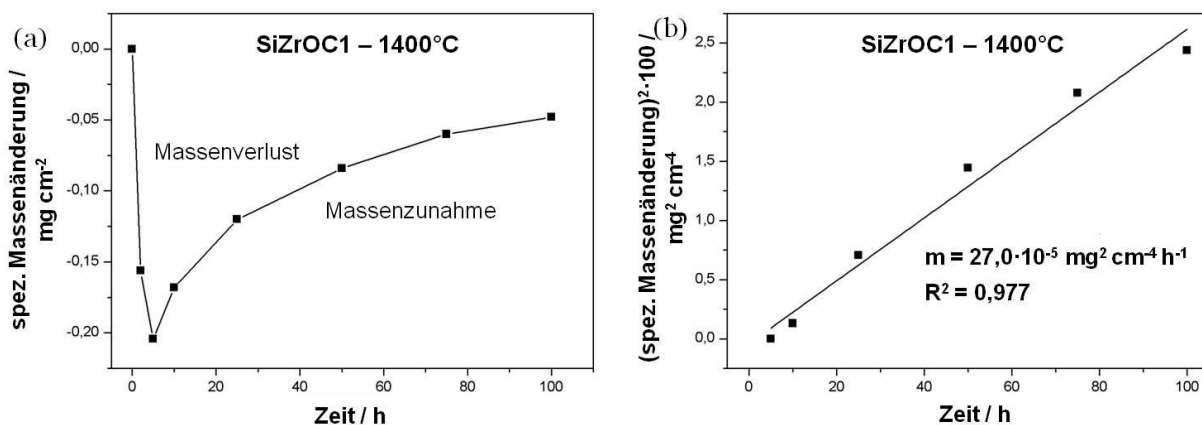


Abbildung 5.39: Oberflächenspezifische Massenänderung bei 1400°C durch Oxidation (a) für die SiZrOC1- und (c) für die SiZrOC2-Keramik sowie das damit verbundene parabolische Oxidationsverhalten (b) der SiZrOC1- und (d) SiZrOC2-Keramik.

Cristobalit kristallisiert in oxidativer Atmosphäre an den Probenoberflächen der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite sehr rasch und intensiv, wie ein Vergleich der Reflexintensitäten des Cristobalits und der tetragonalen ZrO₂-Partikel eindrucksvoll verdeutlicht (Abbildung 5.40). Zusätzlich bildet sich eine sehr kleine Menge Zirkon, dessen Ausbeute auch mit steigender Temperatur und längerer Oxidationsdauer gering ausfällt. Die Zirkonbildung ist in oxidativer Atmosphäre daher sehr stark gehemmt (Abbildung 5.40). Bei 1500°C beträgt die Zirkonausbeute bezüglich der Zirkonium-haltigen Phasen für die SiZrOC1-Keramik nach 5 h Oxidation lediglich 3 mol% (Gleichung 5.16), so dass der Gehalt gerade noch mittels Rietveld-Verfeinerung quantifiziert werden kann. Selbst nach 100 h Oxidation beträgt die Zirkonausbeute nur 13 mol% (SiZrOC1). In Argonatmosphäre hingegen übertrifft die Zirkonausbeute bei 1500°C mit 56 mol% bereits nach einer fünfstündigen Auslagerung klar die Werte in oxidativer Atmosphäre. Der höhere ZrO₂-Gehalt des SiZrOC2-Komposits begünstigt

die Zirkonausbeute, die aber auch für diesen Fall sehr gering ausfällt. Dabei ist die oberflächennahe Zirkonbildung in oxidativer Atmosphäre durchaus erwünscht, da Zirkon eine effektivere Sauerstoffbarriere als Silica darstellt [87, 201].

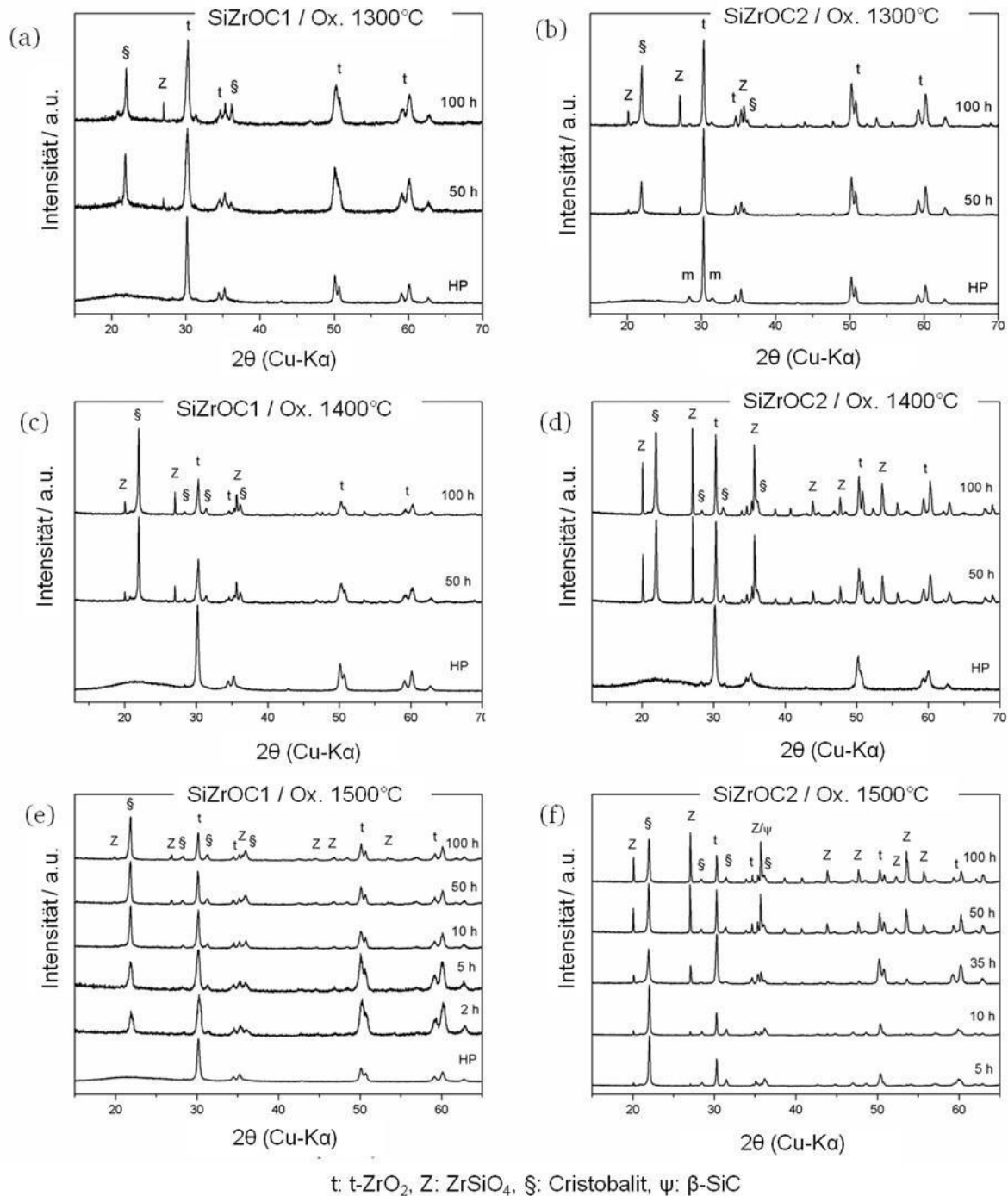


Abbildung 5.40: Phasenentwicklung der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite (SiZrOC1: a, c, e und SiZrOC2: b, d, f) an den Probenoberflächen während der Oxidation in Abhängigkeit der Oxidationsdauer und -temperatur.

Die starke Hemmung der Zirkonbildung in oxidativer Atmosphäre wird auf die sehr rasche und intensive Kristallisation von Cristobalit zurückgeführt. In inerter Atmosphäre dagegen kristallisiert Cristobalit auch bei 1500°C sehr schwach (Abbildung 5.27). Mit zunehmender Cristobalit-Kristallisation verringert sich die Diffusionskinetik. Dieses Phänomen wurde von Nonnenmacher et al. anhand von Kohlenstoff-Diffusionsraten an Oberflächen von SiOC/HfO₂-Nanokompositen festgestellt [116]. Zudem läuft die Diffusion des Kohlenstoffs aus dem Materialinneren an die Oberflächen der Proben schneller ab als das Entweichen des Kohlenstoffmonoxids durch Cristobalit [116]. Entsprechend wird freier Kohlenstoff auch noch nach mehreren Stunden Oxidation mittels Raman-Messungen in oberflächennahen Bereichen nachgewiesen (Abbildung 5.41). Aus diesem Grund wird die Zirkonbildung in oxidativer Atmosphäre zusätzlich durch die Präsenz des freien Kohlenstoffs behindert, der die Diffusion ebenfalls deutlich hemmt [40, 75, 80].

Darüber hinaus findet sich aufgrund der raschen Kristallisation von Cristobalit in oxidativer Atmosphäre bereits nach kurzer Oxidationsdauer hauptsächlich Cristobalit als Reaktionspartner für die Zirkonbildung, während in inerter Atmosphäre die tetragonalen ZrO₂-Partikeln mit amorphem Silica reagieren. Die Modifikationsänderung von amorphem Silica zu Cristobalit scheint die Bildungskinetik stark zu verlangsamen. Dies kann mit der um den Faktor 30 niedrigeren Durchlässigkeit von Sauerstoff in Cristobalit im Vergleich zu amorphem Silica in Verbindung stehen [243]. Bei Calcinierung amorpher äquimolarer SiO₂*ZrO₂-Precursoren (Si/Zr ~ 1) bildet sich Zirkon schnell, wenn nur amorphes Silica präsent ist, so dass die Zirkonbildung bei 1200°C bereits innerhalb von vier Stunden abgeschlossen ist [194]. Mit der Kristallisation von Cristobalit hingegen nimmt die Umwandlung zu Zirkon trotz höherer Temperaturen zum Teil deutlich längere Zeit in Anspruch [91, 252, 253].

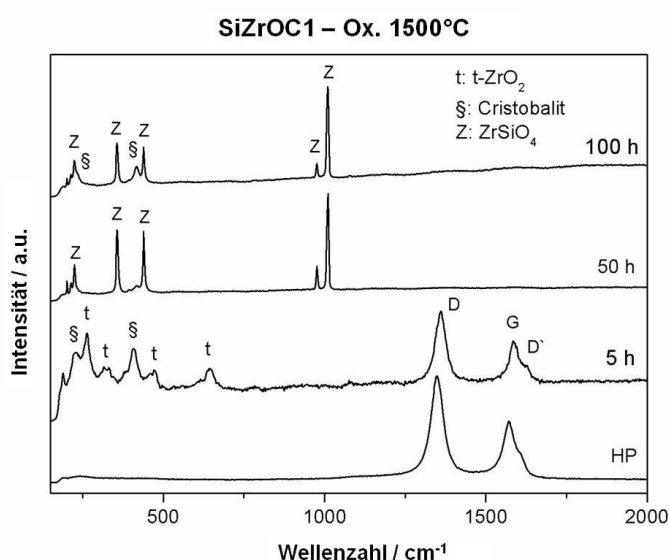


Abbildung 5.41: Raman-Messungen zur Phasenentwicklung an den Probenoberflächen des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits SiZrOC1 als Folge der Oxidation bei 1500°C.

Die parabolischen Oxidationsraten der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite stimmen untereinander gut überein, während sie im Vergleich zum ternären SiOC leicht erhöht sind (Tabelle 5.19). In Kombination mit dem vergleichbaren Oxidationsverhalten deuten die Raten der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite eine Oxidationskinetik an, die ebenfalls von einer Passivierungsschicht aus Silica dominiert wird. In Übereinstimmung damit kristallisiert Cristobalit in oxidativer Atmosphäre sehr rasch und intensiv, während die Bildung von Zirkon sehr träge erfolgt (Abbildung 5.40).

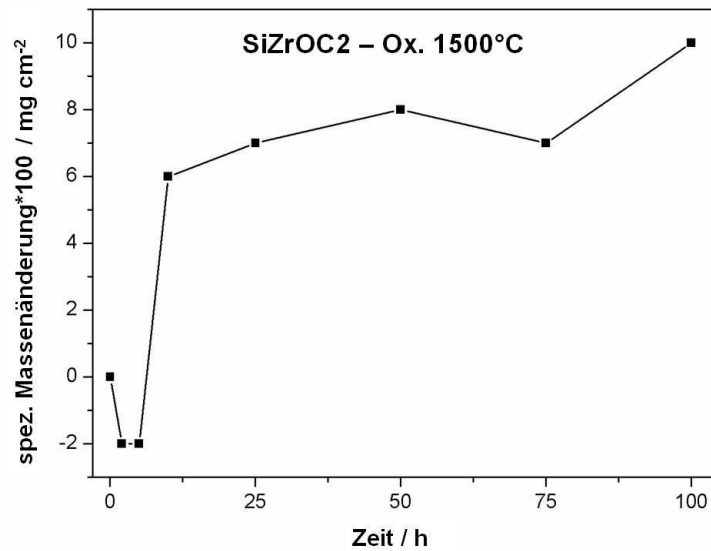


Abbildung 5.42: Exemplarisches Oxidationsverhalten des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits SiZrOC2 bei 1500°C (in Luftatmosphäre).

Bei 1500°C überschreiten die SiOC/ZrO₂-Nanokomposite in oxidativer Atmosphäre ihre Stabilitätsgrenze. Das Oxidationsverhalten ist uneinheitlich und gehorcht keinem parabolischen Verlauf (Abbildung 5.42). In inerter Atmosphäre hingegen können die SiOC/ZrO₂-Nanokomposite bis 1500°C als thermisch stabil in Bezug auf Zersetzung betrachtet werden, da amorphes Silica durch die Zirkonbildung größtenteils einer carbothermischen Reduktion entzogen wird. Dagegen bildet sich Zirkon in oxidativer Atmosphäre so langsam, dass die Zersetzung nicht wesentlich vermindert werden kann. Bei 1500°C nimmt im Fall des SiZrOC2-Komposits die Masse nach der kurzzeitigen Phase mit Massenverlust sprunghaft zu (Abbildung 5.42). Das uneinheitliche Oxidationsverhalten wird auf Beschädigungen in der Oxidschicht zurückgeführt, die sich bereits nach zwei Stunden in Form von Rissen und Poren zeigen (Abbildung 5.43a,b). Durch die Defekte wird ein Eindringen des Sauerstoffs an die Grenzfläche zwischen Oxidschicht und Materialinnerem erleichtert und somit die Oxidation begünstigt. Darüber hinaus blähen sich die Probenoberflächen auf. Vermutlich können Oxidations- und Zersetzungsgase aus dem Materialinneren nicht schnell genug entweichen. Zudem tragen wie beim ternären SiOC die Phasenumwandlung des Cristobalits beim Abkühlen [190, 191] sowie der

Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen der Oxidschicht (aus amorphem Silica oder Cristobalit) und der SiOC-Matrix zur Entstehung der Risse bei [254].

Nach 100 h Oxidation finden sich mikrometergroße Kristallite an den Probenoberflächen (Abbildung 5.43), die in den REM-Aufnahmen im Vergleich zur chemischen Umgebung hell erscheinen. Bei den Kristalliten handelt es sich vermutlich um Zirkon, von denen einige in Übereinstimmung mit der tetragonalen Kristallstruktur des Zirkons die Form eines Quaders besitzen. Um die Kristallite tritt eine Verarmung kleiner sphärischer Partikel ein, die als ZrO_2 -Partikel angesehen werden. Die Probenoberfläche wird daher auch nach 100 h Oxidation nur zum Teil von Zirkon bedeckt (Abbildung 5.43c). Allerdings erscheint eine homogen deckende Zirkonschicht aufgrund des deutlichen Übergewichts an Silica im Vergleich zu den ZrO_2 -Partikeln (Si/Zr-Verhältnis von 9,7 für SiZrOC1 und von 3,23 für SiZrOC2) selbst bei einer vollständigen Zirkonbildung an den Oberflächen der Komposite nur sehr schwer möglich.

Die Oberflächen zeigen nach 100 h Oxidation Poren und Risse (Abbildung 5.43c, d), die unter anderem auf die Zirkonbildung ($\rho(\text{ZrSiO}_4) = 4,6 \text{ g cm}^{-3}$ [255]) selbst zurückgeführt werden können. Die Festkörperreaktion des Cristobalits ($2,32 \text{ g cm}^{-3}$ [256]) mit den tetragonalen ZrO_2 -Partikeln ($6,09 \text{ g cm}^{-3}$ [110]) führt zu einer Volumenabnahme von 14,0 Vol%. Für die SiOC/ ZrO_2 -Nanokomposite wird bei einer vollständigen Zirkonbildung dem ZrO_2 -Gehalt entsprechend eine Volumenabnahme von 2,4 Vol% für den SiZrOC1- bzw. von 6,0 Vol% für den SiZrOC2-Komposit erwartet. Da die Zirkonbildung und die thermische Zersetzung fortlaufende Prozesse sind, können Defekte in der Oxidschicht immer wieder neu entstehen. Andererseits scheinen sich kleinere Poren und Risse mit zunehmender Oxidationsdauer durch viskoses Fließen zu verdichten [241], da die Oxidationstemperatur von 1500°C oberhalb der Glasübergangstemperatur der SiOC/ ZrO_2 -Nanokomposite (z.B. $T_g(\text{SiZrOC1}) = 1245^\circ\text{C}$ [74]) liegt, wie noch gezeigt wird.

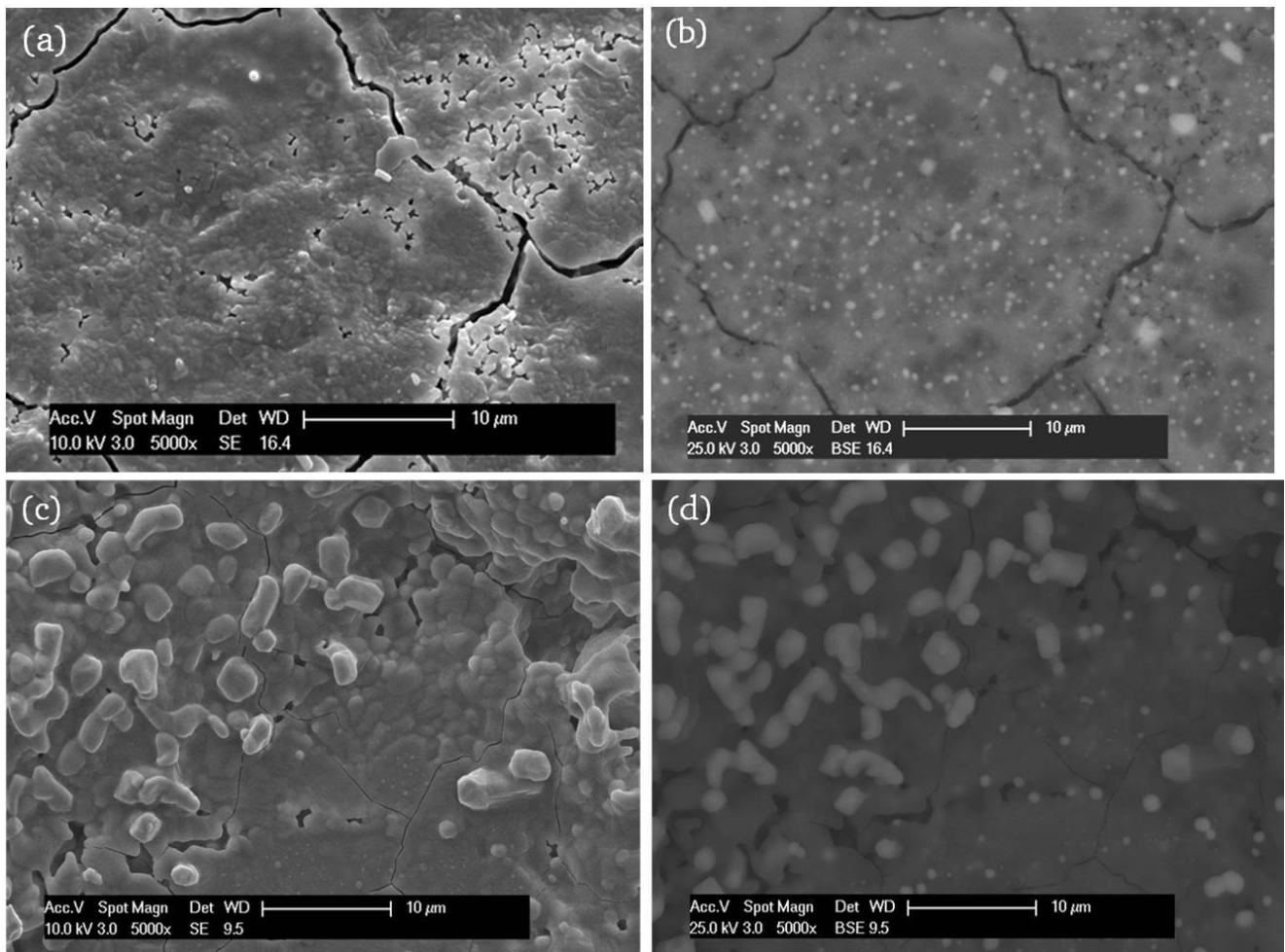


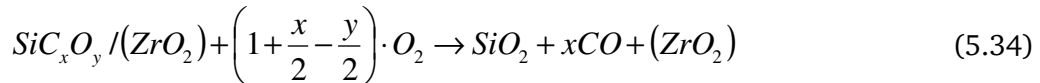
Abbildung 5.43: REM-Untersuchungen an den Probenoberflächen des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits SiZrOC2, der bei 1500°C (a,b) 5 h und (c,d) 100 h oxidiert wurde.

Die Aktivierungsenergie der Oxidation für die SiOC/ZrO₂-Nanokomposite (SiZrOC1: 167,4 kJ mol⁻¹, SiZrOC2: 144,5 kJ mol⁻¹, Tabelle 5.19) wird anhand eines Arrhenius-Plots mit den parabolischen Konstanten von 1300°C und 1400°C abgeschätzt. Im Vergleich zum ternären SiOC legen die erhöhten Aktivierungsenergien einen veränderten Diffusionsmechanismus nahe (Tabelle 5.19), zumal die Aktivierungsenergie der Diffusion von Sauerstoff durch Zirkon unter Luftatmosphäre 448 kJ mol⁻¹ beträgt [87]. Andererseits sind die Oxidationsraten der SiOC/ZrO₂-Komposite denen des ternären SiOC sehr vergleichbar, da die Oxidationskinetik von der Sauerstoffdiffusion durch Silica bestimmt wird. Die Zirkonium-haltigen Phasen (ZrO₂, ZrSiO₄) hingegen beeinflussen bedingt durch ihren geringen Gehalts das Oxidationsverhalten unwesentlich. Die höhere Aktivierungsenergie der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite wird daher der groben Abschätzung zugeordnet, die beim Arrhenius-Plot nur anhand von zwei Raten erfolgt.

5.3.4.2.5. Einfluss der Zusammensetzung

Die Oxidationsraten der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite fallen leicht höher aus als die des ternären SiOC (Tabelle 5.19). Ein Erklärungsansatz ist die Sauerstoffionenleitfähigkeit der tetragonalen ZrO₂-Partikeln [85], deren Volumenanteil jedoch gering ist (Tabelle 5.13). Allerdings wird die Oxidationskinetik der Komposite von einer Silicaschicht bestimmt, zumal Silica an den Oberflächen rasch zu Cristobalit kristallisiert. Der Einfluss der ZrO₂-Partikel und des Zirkons auf die Oxidationskinetik wird daher als gering eingestuft. Darüber hinaus verläuft die Zirkonbildung in oxidativer Atmosphäre sehr langsam. Folglich ähnelt das Oxidationsverhalten der Komposite dem des ternären SiOC.

Ein anderer Grund für die höheren Oxidationsraten der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite kann der höhere Gehalt des freien Kohlenstoffs (SiZrOC1: 6,3 Vol%, SiZrOC2: 4,9 Vol%, Tabelle 5.13) im Vergleich zum ternären SiOC (13,0 Vol%) sein. Gleichung 5.34 zeigt, wie bei der Oxidation der SiOC-basierten Keramiken Sauerstoff aus der Atmosphäre für die Oxidation der nanokristallinen SiC-Ausscheidungen zu Silica und für die Oxidation von freiem Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid verbraucht wird.



Durch die Oxidation des freien Kohlenstoffs wird ein Massenverlust verursacht, der umso größer ausfällt, je höher der Gehalt des freien Kohlenstoffs ist. Da die Oxidationsraten über die spezifische Massenänderung bestimmt werden, kann eine Probe mit höherem Kohlenstoffgehalt eine niedrigere Oxidationsrate vortäuschen. Andererseits wird mit abnehmendem Gehalt des freien Kohlenstoffs eine genauere Bestimmung der Oxidationsraten über die spezifische Massenänderung erwartet. Darüber hinaus nimmt mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt die Aktivität des freien Kohlenstoffs einer SiOC-basierten Matrix ab bzw. die Oxidationsstabilität nimmt zu [239]. Entsprechend wird die verbesserte Oxidationsstabilität einer SiCN/ZrO₂-Faser gegenüber dem ternären SiCN-System dem niedrigeren freien Kohlenstoffgehalt zugeschrieben. An beiden Fasern wurden fast identische parabolische Raten gemessen. Nach Korrektur um die Zusammensetzung beträgt die Oxidationsrate $\gamma k_{p/s}$ der SiCN/ZrO₂-Faser (13,2 nm² s⁻¹) nur noch etwa die Hälfte der ternären SiCN-Faser (29,4 nm² s⁻¹) [43].

Das Verfahren, die experimentell bestimmten Oxidationsraten um die Zusammensetzung zu berichtigen [43, 239], wird auf die SiOC-basierten Keramiken übertragen. Die Korrekturfaktoren basieren auf der Überlegung, dass in Abhängigkeit der Zusammensetzung des ternären SiOC eine unterschiedliche Stoffmenge molekularen Sauerstoffs aus der Atmosphäre benötigt wird, um ein Mol Silica zu erzeugen. Die hierzu benötigte Stoffmenge des molekularen Sauerstoffs wird mit dem Koeffizienten γ gekennzeichnet und ist durch die Gleichung 5.35 gegeben.

$$\gamma = \left(1 + \frac{x}{2} - \frac{y}{2}\right) \quad \text{mit } x, y \text{ aus (5.35)} \quad (5.35)$$

Die Dicke der wachsenden Oxidschicht hängt von der erzeugten Menge Silica ab, die durch die Oxidation der SiC-Nanokristalle gebildet wird, und von den bereits präsenten Silica- und ZrO₂-Gehalten [43]. Das Volumen der Passivierungsschicht V_{ox} setzt sich nach Gleichung 5.36 als Summe der Silica- und ZrO₂-Volumen zusammen.

$$V_{ox} = V_{SiO_2} + n_{Zr} \cdot V_{ZrO_2} \quad (5.36)$$

V_{SiO_2} und V_{ZrO_2} stehen für die molaren Volumina von Silica (25,8 cm³ g⁻¹ mol⁻¹) und ZrO₂ (20,1 cm³ g⁻¹ mol⁻¹), n_{Zr} ist der molare Anteil von ZrO₂ pro Siliciumatom, d.h. das Zr/Si-Verhältnis. Die Herleitung des Korrekturfaktors C_{korr} findet sich bei Saha et al. und berechnet sich nach Gleichung 5.37 [43].

$$C_{korr} = \frac{\gamma \cdot Vol\%_{SiO_2} / 100}{(1 + n_{Zr} \cdot V_{ZrO_2} / V_{SiO_2})} \quad (5.37)$$

Vol%_{SiO₂} drückt den Silica-Volumenanteil aus. Die resultierenden Werte des Korrekturfaktors C_{korr} sind in Tabelle 5.21 angegeben.

Tabelle 5.21: Koeffizient γ , Volumenanteil des Silicas Vol%_{SiO₂}, molare Stoffmenge n_{Zr} von Zirkon im Vergleich zu Silicium und der nach Gleichung 5.37 resultierende Korrekturfaktor C_{korr} , um den die parabolischen Oxidationskonstanten der SiOC-basierten Keramiken korrigiert werden.

Keramik	γ	Vol% _{SiO₂}	n_{Zr}	C_{korr}
SiOC	0,53	77,9	0	0,415
SiZrOC1	0,401	77,8	0,103	0,289
SiZrOC2	0,266	72,4	0,310	0,155

Die Abnahme von γ mit zunehmender ZrO₂-Modifizierung wird auf den geringeren Gehalt des freien Kohlenstoffs zurückgeführt (Tabelle 5.13), da weniger Sauerstoff aus der Atmosphäre zur Oxidation freien Kohlenstoffs verbraucht wird, um dennoch ein Mol Silica zu erzeugen. Mit steigender ZrO₂-Modifizierung nimmt der Korrekturfaktor C_{korr} ab, um den die experimentellen Oxidationsraten $k_{p/m}(\text{exp.})$ korrigiert werden (Tabelle 5.22).

$$k_{p/m}(\text{korr.}) = k_{p/m}(\text{exp.}) \cdot C_{korr} \quad (5.38)$$

Tabelle 5.22: Vergleich der experimentell bestimmten parabolischen Oxidationskonstanten $k_p(\text{exp.})$ mit den um den Korrekturfaktor C_{korr} korrigierten Raten $k_p(\text{korr.})$.

Keramik	$k_{p/m}(\text{exp.}) \cdot 10^5 / \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{h}^{-1}$		$k_{p/m}(\text{korr.}) \cdot 10^5 / \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{h}^{-1}$	
	1300°C	1400°C	1300°C	1400°C
SiOC	6,9	10,5	2,8	4,4
SiZrOC1	12,4	27,0	3,6	7,8
SiZrOC2	14,0	27,1	2,2	4,2

Die parabolischen Oxidationsraten nehmen durch die Korrektur der chemischen Zusammensetzung ab (Tabelle 5.22). Die Raten des ternären SiOC und des SiZrOC₂-Komposits stimmen gut überein, während die Raten des SiZrOC₁-Komposits im Vergleich dazu erhöht sind. Die gute Übereinstimmung der korrigierten Oxidationsraten wird als Anzeichen gewertet, dass unabhängig von der Zusammensetzung der SiOC-basierten Keramiken die Oxidationskinetik maßgeblich von einer Silica-basierenden Oxidschicht dominiert wird. Dies wird dem hohen Silicagehalt der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite zugeschrieben, der dem des ternären SiOC vergleichbar ist (Tabelle 5.21). ZrO₂ und Zirkon können hingegen bedingt durch ihren niedrigen Gehalt näherungsweise als passive Füllstoffe betrachtet werden, die das Oxidationsverhalten unwesentlich beeinflussen. Insgesamt entspricht daher die Oxidationsstabilität der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite der des ternären SiOC.

Polymer-abgeleitete Keramiken zeigen durch eine (Übergangs-)Metall-Modifizierung ebenfalls ein verändertes Oxidationsverhalten. Die im Vergleich zum ternären SiOC höheren Oxidationsraten von Aluminium-modifizierten SiAlOC-Keramiken werden einer verringerten Viskosität der modifizierten Matrix zugeschrieben [241]. Im Widerspruch dazu weist eine SiAlCN(O)-Keramik gegenüber ternärem SiCN eine erhöhte Oxidationsstabilität auf. Aluminium wird in die Silicastruktur eingebaut und blockiert die Sauerstoffdiffusion [30, 84]. Eine höhere Oxidationsresistenz als das entsprechende ternäre SiCN-System zeigen SiCN/MO₂-Nanokomposite (M: Zr [43], Hf [238]), was dem verringerten freien Kohlenstoffgehalt der Komposite zugeschrieben wird.

5.3.4.2.6. Zirkonbildungskinetik in oxidativer Atmosphäre

Die Zirkonbildung an den Oberflächen der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite ist in oxidativer Atmosphäre sehr stark gehemmt. Um die Bildungskinetik präziser zu erfassen, wird die Zirkonausbeute in Bezug auf die Zirkonium-haltigen Phasen (t-ZrO₂ und Zirkon) in Abhängigkeit der Oxidationsdauer mittels Rietveld-Verfeinerungen nach Gleichung 5.16 bestimmt. Die Diffraktogramme der Probenoberflächen wurden mit Reflexionsröntgenbeugungsmessungen *ex-situ* aufgenommen.

Der Zirkongehalt des SiZrOC₂-Komposits nimmt in Abhängigkeit der logarithmierten Oxidationszeit in etwa „S“-förmig zu. Ein vergleichbares Verhalten deutet sich für den SiZrOC₁-Komposit an (Abbildung 5.44). Ein „S“-förmiges Verhalten charakterisiert eine diffusionskontrollierte Festkörperreaktion mit einer Keimbildungs- und Wachstumsphase, in der jeweils einer der beiden Mechanismen dominiert [91]. Zirkon kann mittels Röntgenbeugung für den SiZrOC₂-Komposit nach 5 h und für den SiZrOC₁-Komposit nach 10 h Oxidation zum ersten Mal quantitativ erfasst werden, was auf eine langsame Keimbildungsphase hinweist. Anschließend scheint die Wachstumsphase einzusetzen. Allerdings wächst der Zirkongehalt sehr träge an, so dass die Zirkonausbeuten auch nach langen Oxidationszeiten noch sehr niedrig ausfallen. Im Fall des SiZrOC₁-Komposits beträgt die Zirkonausbeute nur 13 mol%

nach 100 h Oxidation. Im Fall des SiZrOC2-Komposits wird eine Zirkonausbeute von 5 mol% nach 5 h und von 63% nach 100 Stunden erzielt.

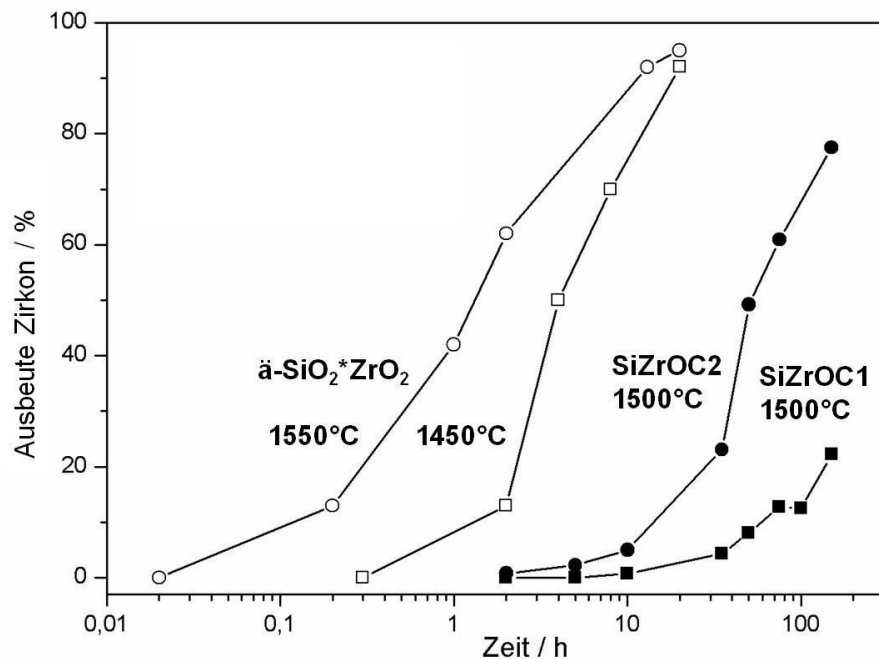


Abbildung 5.44: Kinetik der Zirkonbildung an den Probenoberflächen der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite während der Oxidation bei 1500°C an Luftatmosphäre im Vergleich zur Kinetik eines äquimolaren α-SiO₂*ZrO₂-Precursors von Tartaj et al., der den SiZrOC-Precursoren chemisch ähnlich ist und an Luft calciniert wurde [91].

Eine „S“-förmige Bildungskinetik zeigen auch äquimolare SiO₂*ZrO₂-Precursoren (d.h. Si/Zr = 1) bei der Calcinierung zu Zirkon [91, 194, 252]. In Abbildung 5.44 ist die Bildungskinetik des amorphen äquimolaren SiO₂*ZrO₂-Precursors gegenübergestellt, der aufgrund einer Sol-Gel-Synthese von TEOS und Zirkonium *n*-propoxid den hier verwendeten SiZrOC-Precursoren chemisch sehr ähnlich ist und an Luftatmosphäre zu Zirkon calciniert wird [91]. Trotz chemischer Ähnlichkeit und vergleichbaren Bedingungen (Temperatur um 1500°C, Luftatmosphäre) wandelt der äquimolare Precursor deutlich schneller um. Die Zirkonbildung ist bei 1450°C nach 20 h fast vollständig abgeschlossen (Abbildung 5.44). Zum einen übersteigt der segregierte Kohlenstoffgehalt der Komposite (SiZrOC1: 3,8 wt%, SiZrOC2: 2,5 wt%. Tabelle 5.13) den des äquimolaren Precursors (0,05 wt% [91]) deutlich. Gemeinsam mit dem intensiv kristallisierenden Cristobalit hemmt der freie Kohlenstoff die Diffusion entscheidend [36, 75, 116]. Im Fall des äquimolaren Precursors konnte die Bildungskinetik durch Verringerung des freien Kohlenstoffgehalts auf einen vernachlässigbaren Wert beschleunigt werden [91]. Zum anderen liegt der äquimolare Precursor als Pulver vor, während die SiOC/ZrO₂-Nanokomposite kompakte Keramiken darstellen.

Die „S“-förmige Bildungskinetik legt ein Keimbildungs- und Wachstumsmodell nahe, das mit Hilfe der empirischen Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov-Gleichung beschrieben werden kann [257]. In exponentieller Darstellung wird der gebildete Anteil α des Zirkons zum Zeitpunkt t durch Gleichung 5.39 ausgedrückt.

$$\alpha = 1 - \exp\left[-(kt)^n\right] \quad (5.39)$$

Für isotherme Reaktionen ist k die Geschwindigkeits- oder Reaktionskonstante (Einheit: s^{-1} oder h^{-1}) und n der Zeitexponent (ohne Einheit), der von der Bildungskinetik und der geometrischen Form des gebildeten Produkts abhängt [257]. Wenn die Zirkonbildungskinetik durch den empirischen Ansatz beschrieben werden kann, ergibt sich durch Auftragung von $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ über $\ln(t)$ gemäß Gleichung 5.40 eine Geradengleichung. Der Zeitexponent n ist die Steigung und die Geschwindigkeitskonstante k der Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden.

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \cdot \ln t + n \cdot \ln k \quad (5.40)$$

Die Zirkonausbeuten liegen annähernd auf einer Geraden (Abbildung 5.45) und deuten die Gültigkeit des empirischen Ansatzes an. Der Zeitexponent n beträgt 1,29 ($\pm 0,09$) für die SiZrOC1- und 1,26 ($\pm 0,10$) für die SiZrOC2-Keramik. Aufgrund der Übereinstimmung zeigen die Zeitexponenten den gleichen Zirkonbildungsmechanismus an. Beide Werte entsprechen näherungsweise dem Wert $3/2$, der zwei unterschiedliche diffusionskontrollierte Wachstumsprozesse kennzeichnet [257]. Zum einen charakterisiert der Zeitexponent $3/2$ ein diffusionskontrolliertes Wachstum von sphärischen Partikeln, wenn die Keimbildung bereits zu Beginn ($t \sim 0$) fast abgeschlossen ist. Zum anderen zeigt der Zeitexponent $3/2$ ein Wachstum von Plättchen an, bei dem die Plättchendicke unter einer konstanten Keimbildungsrate anwächst. Anhand der REM-Aufnahmen deutet sich eher eine spärliche Form der Zirkonpartikel an, die mit der Zeit zu größeren Kristalliten anwachsen (Abbildung 5.43). Daher wird der Zeitexponent $3/2$ derart interpretiert, dass Zirkon diffusionskontrolliert zu sphärischen Partikeln anwächst, zumal freier Kohlenstoff und Cristobalit die Diffusion stark hemmen. Verlässliche Aussagen bezüglich der Keimbildung lassen sich hingegen schwer treffen. Da Zirkon mittels Röntgenbeugung an den Probenoberflächen erst nach 5 h für SiZrOC2 und nach 10 h für SiZrOC festgestellt wird (Abbildung 5.40), scheint die Keimbildung gehemmt zu sein. Allerdings kann ein stark diffusionskontrolliertes Wachstum der Keime bis zum erstmaligen Erfassen des Zirkons mittels Röntgenbeugung auch nicht ausgeschlossen werden.

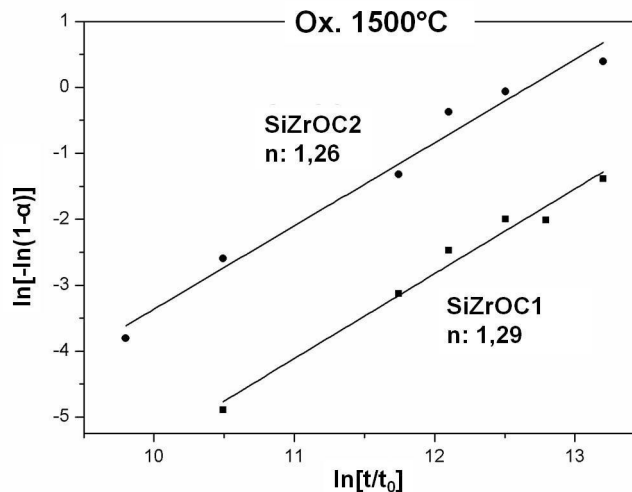


Abbildung 5.45: Bestimmung der Zeitexponenten der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite gemäß der empirischen Bildungskinetik.

Zusammenfassung

Das ternäre SiOC und die SiOC/ZrO₂-Nanokomposite zeigen in oxidativer Atmosphäre bis einschließlich 1400°C parabolisches Oxidationsverhalten, das auf die Entstehung einer Passivierungsschicht aus Silica (amorphes Silica oder Cristobalit) zurückgeführt wird. Die Oxidschicht erschwert das Eindringen molekularen Sauerstoffs und schützt das Materialinnere vor rascher Oxidation. Die Aktivierungsenergie des ternären SiOC legt die Diffusion molekularen Sauerstoffs durch Silica als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Oxidation nahe.

In oxidativer Atmosphäre kristallisiert Cristobalit an den Probenoberflächen intensiv, wobei die Kristallisation mit steigender Temperatur deutlich zunimmt. Im Fall der Komposite findet zudem eine sehr träge Zirkonbildung statt. Experimentell zeigen die SiOC/ZrO₂-Nanokomposite etwas höhere parabolische Oxidationsraten als das ternäre SiOC. Werden die Raten um die Zusammensetzung der Keramiken korrigiert, stimmen jedoch die Oxidationsraten der Proben relativ gut überein. Das Oxidationsverhalten der Komposite wird daher maßgeblich von Silica beeinflusst, das wie für das ternäre SiOC den Hauptbestandteil der Komposite stellt. Der Einfluß der Zirkonium-haltigen Phasen, ZrO₂ und Zirkon, auf die Oxidationskinetik bleibt dagegen unwesentlich. Bis 1400°C entspricht die Oxidationsresistenz der SiOC-basierten Keramiken in etwa der des Siliciumcarbids, während die Komposite bei 1500°C in oxidativer Atmosphäre thermisch nicht mehr stabil sind.

Die starke Hemmung der Zirkonbildung in oxidativer Atmosphäre wird der starken Cristobalit-Kristallisation zugeschrieben, die gemeinsam mit dem freien Kohlenstoff nachhaltig die Diffusion verlangsamt. Darüber hinaus bildet sich Zirkon langsamer, wenn die ZrO₂-Partikel mit Cristobalit anstatt mit amorphem Silica reagieren. Besonders die Keimbildung scheint gehemmt zu erfolgen. Anhand der empirischen Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov-Gleichung wird der Zirkonbildung ein diffusionskontrolliertes Wachstum sphärischer Partikel zugeordnet.

5.3.4.2.7. Beschleunigte Zirkonbildung durch Titanzugabe

Zirkon stellt eine sehr effektive Diffusionsbarriere für Sauerstoff dar [87, 201], von der eine Verbesserung der Oxidationsresistenz erwartet wird. Die Bildung in oxidativer Atmosphäre ist allerdings stark gehemmt, so dass die Zirkonausbeute selbst nach langer Oxidationsdauer niedrig ausfällt. Folglich nimmt Zirkon unwesentlich Einfluß auf das Oxidationsverhalten. Um den Zirkongehalt zu erhöhen und somit die Oxidationsresistenz der Komposite zu verbessern, wird eine beschleunigte Zirkonbildung anhand einer raschen Keimbildung beabsichtigt, die durch eine Temperaturerhöhung [252] oder durch die Zugabe von Kristallkeimen erfolgen kann [252, 258]. Beide Möglichkeiten scheiden jedoch aus. Bei 1500°C überschreiten die Komposite in oxidativer Atmosphäre die Grenze der thermischen Stabilität. Die Zugabe von Kristallkeimen hingegen erreicht nicht die hohe Dispersionsgüte, wie sie durch die homogene Verteilung der ZrO₂-Nanopartikel in den Kompositen aufgrund der molekularen Modifikation des PMS mit Zirkonium *n*-propoxid erzielt wird.

Alternativ kann die Keimbildung über die Edukte Silica und die ZrO₂-Nanopartikel aktiviert werden. Bei der kommerziellen Herstellung von Zirkon werden den SiO₂*ZrO₂-Mischungen üblicherweise Mineralisatoren (Halogenide wie z.B. LiF) als Reaktionsbeschleuniger der Calcinierung zugegeben [259, 260]. Auf diese Weise entstehen flüchtige Substanzen (z.B. SiF₄), die die Diffusion von Silicium und Sauerstoff an die SiO₂/ZrO₂-Grenzflächen und somit die Bildungskinetik erhöhen. Allerdings verschlechtern die Mineralisatoren die Hochtemperatureigenschaften des Zirkons [260]. Bei Mischungen aus Polysiloxan als Quelle für Silica und einem ZrO₂-Nanopulver wurde die Zirkonbildung durch Zugabe von TiO₂-Nanopartikeln beschleunigt [258]. Hierbei wird das amorphe Silicanetzwerk durch einen verringerten Vernetzungsgrad als Folge des Einbaus der Ti⁴⁺-Kationen aktiviert [258].

Eine Aktivierung der ZrO₂-Nanopartikel kann wie für Sol-Gel abgeleitete SiO₂*ZrO₂-Precursoren mit dem Einbau nicht-äquivalentwertiger Metallkationen (z.B. Fe³⁺, Co²⁺) auf Zr⁴⁺-Kationengitterplätze des ZrO₂-Gitters erzielt werden [261, 262]. Aufgrund der Elektroneutralität werden mit dem Einbau der Metallkationen Sauerstoffleerstellen erzeugt, die den diffusionslimitierten Zirkonbildungsmechanismus begünstigen. Die Zirkonbildung wird in diesem Fall allerdings von der Entstehung metalloxidischer Ausscheidungen des Dotierungsmetalls begleitet, z.B. von α-Fe₂O₃ bei Zugabe von Fe³⁺-Kationen [261]. Um solche oxidischen Nebenprodukte zu vermeiden, wird TiO₂ als Dotierung verwendet. Die Ti⁴⁺-Kationen sind den Kationen des Silicas und der ZrO₂-Nanopartikel äquivalentwertig, so dass sie ohne Ladungskompensation in Form von Sauerstoffleerstellen eingebaut werden können. Ein Einbau der Ti⁴⁺-Kationen in das ZrO₂-Gitter erzeugt zwar keine Sauerstoffleerstellen, erleichtert aber ihre Bildung. Die Sauerstoffleerstellenbildungsenergie verringert sich von 5,38 eV für undotiertes ZrO₂ auf 3,66 eV für Ti-dotiertes ZrO₂, da Ti⁴⁺-Kationen im Vergleich zu Zr⁴⁺-Kationen leichter reduziert werden können [263].

Der Titan-haltige Komposit wird auf Grundlage des SiZrOC2-Komposits mit konstant molarem Modifizierungsgehalt zum PMS hergestellt. Um Titan in den Precursor einzubauen, werden bei der Synthese des SiZrTiOC-Precursors 10 mol% Zirkonium *n*-propoxid durch Titanium(IV) isopropoxid ersetzt. Der Titangehalt orientiert sich an den SiO₂-TiO₂- und ZrO₂-TiO₂-Phasendiagrammen [264]. TiO₂ löst sich in amorphem Silica [258], während die Löslichkeitsgrenze von TiO₂ in kubischem β -Cristobalit annähernd 8 mol% beträgt [265] (Abbildung 5.46a). Die Oxide ZrO₂ und TiO₂ bilden über einen weiten Bereich einen ungeordneten Mischkristall. Nur an den Randbereichen zeigen sich gegenseitige Löslichkeit (Abbildung 5.46b). Tetragonales ZrO₂ kann deutlich mehr TiO₂ als die monokline Modifikation lösen, so dass sich 10 mol% TiO₂ (in Bezug auf ZrO₂) in den tetragonalen ZrO₂-Nanopartikeln vollständig lösen können [266] (Abbildung 5.46b).

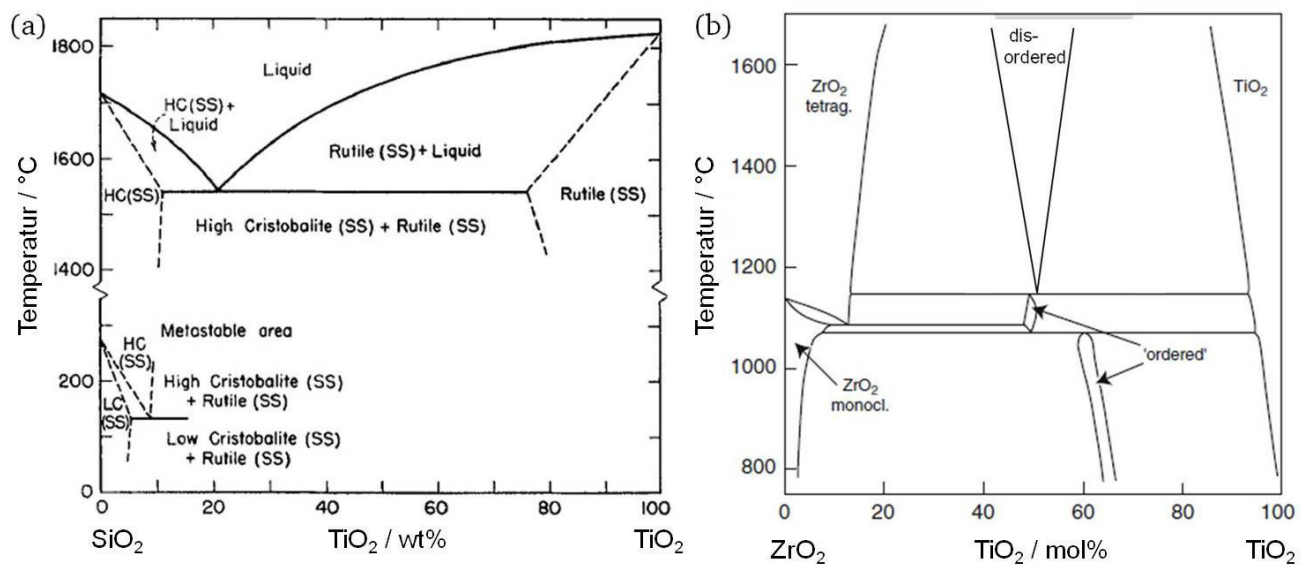


Abbildung 5.46: Phasendiagramme (a) für SiO₂-TiO₂ nach Ricker et al. [265] und (b) für ZrO₂-TiO₂ nach Troitzsch et al. [264].

Der synthetisierte SiZrTiOC-Precursor wurde unter den gleichen Bedingungen wie die SiZrOC-Precursoren prozessiert, d.h. getrocknet, in ein keramisches SiZrTiOC-Pulver pyrolysiert und anschließend zu einem keramischen SiOC/ZrO₂-Nanokomposit heißgepresst (Abbildung 5.47). Aufgrund der geringen offenen Porosität von 0,8 % wird die oxidierbare Oberfläche mit der geometrischen Oberfläche der Stäbchen gleichgesetzt. Die archimedische Dichte des Titan-haltigen SiOC/ZrO₂-Nanokomposits entspricht mit 2,75 g cm⁻³ in etwa der des Titan-freien SiZrOC2-Komposits. Der Titan-haltige SiOC/ZrO₂-Nanokomposit enthält überwiegend tetragonale ZrO₂-Ausscheidungen. Nur eine kleine Menge liegt monoklin vor. TiO₂-Ausscheidungen hingegen werden mittels Röntgenbeugung nicht analysiert (Abbildung 5.47). Scheinbar wird TiO₂ von den ZrO₂-Partikeln und von amorphem Silica vollständig gelöst, wenngleich sich der TiO₂-Gehalt mit geschätzt 4 wt% auch knapp unterhalb der Nachweisbarkeitsgrenze der Röntgenbeugung befinden kann [267].

Die thermische Stabilität des Titan-haltigen SiOC/ZrO₂-Nanokomposits wird durch eine fünfstündige Auslagerung bei 1600°C in Argonatmosphäre untersucht. Der Massenverlust beträgt mit 12,5 % etwa das Doppelte des SiZrOC2-Komposits (6,5 %). Zugleich setzen sich die ZrO₂-Partikel mit amorphem Silica vollständig zu Zirkon um (Abbildung 5.47), während die Zirkonausbeute des Titan-freien SiZrOC2-Komposits unter vergleichbaren thermischen Bedingungen (1600°C) in Argonatmosphäre nur 61 mol% beträgt. Eine weitere kristalline Phase wird nicht identifiziert. Die vollständige Umsetzung verdeutlicht die beschleunigte Zirkonbildung aufgrund der Titanzugabe, die als ein Zeichen für den Einbau des TiO₂ in die ZrO₂-Nanopartikel oder in das amorphe Silica-Netzwerk gewertet wird.

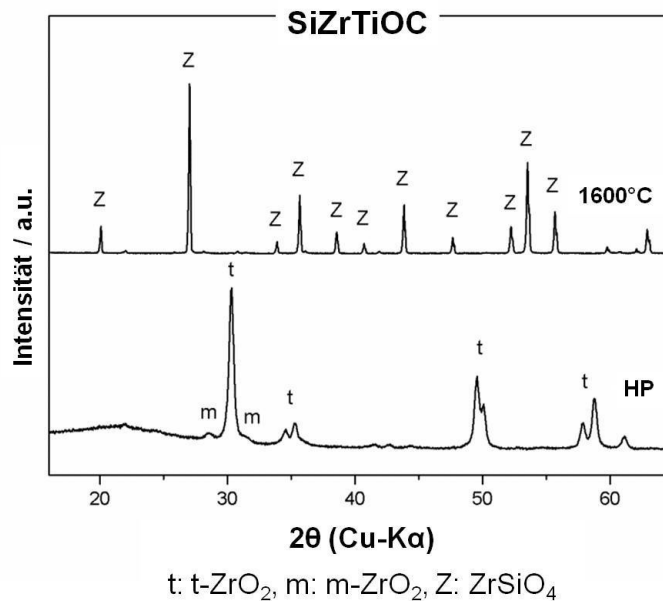


Abbildung 5.47: Phasenzusammensetzung des Titan-haltigen SiOC/ZrO₂-Nanokomposits SiZrTiOC nach Heißpressen (HP) und nach Auslagerung in Argonatmosphäre bei 1600°C.

Der höhere Massenverlust des Titan-haltigen SiOC/ZrO₂-Nanokomposits SiZrTiOC im Vergleich zu dem Titan-freien SiZrOC2-Komposit ist aufgrund der verstärkten Zirkonbildung überraschend, da gerade ihr die verbesserte Temperaturstabilität der Komposite bezüglich Zersetzung zugeschrieben wird. Allerdings wird diese Tatsache auf die experimentellen Gegebenheiten zurückgeführt. Zum einen wurde bedingt durch die sehr begrenzte Probenmenge nur eine Probe des Titan-haltigen SiZrTiOC-Komposits ausgelagert, während der Massenverlust der Titan-freien SiOC/ZrO₂-Nanokomposite den Durchschnittswert mehrerer Proben angibt. Zum anderen war die Probe des SiZrTiOC-Komposits kleiner als die der SiZrOC2-Komposite. Im Abschnitt über die thermische Stabilität der Nanokomposite wird erwähnt, dass der Massenverlust bei Proben höher ausfällt, wenn sie ein höheres Oberflächen/Volumen-Verhältnis besitzen.

Titan-haltige Ausscheidungen, wie z.B. TiO₂ oder TiC, werden mittels Röntgenbeugung auch nach der Auslagerung in Argonatmosphäre bei 1600°C nicht nachgewiesen (Abbildung 5.47). Zirkon löst dabei

Ti^{4+} -Kationen nur im ppm-Bereich [268], so dass bereits eine Titankonzentration von 0,3 mol% als ungewöhnlich hoch angesehen wird [269]. Einen relevanten TiO_2 -Gehalt von 8 mol% kann dagegen β -Cristobalit lösen [265]. Daher wird angenommen, dass die Ti^{4+} -Kationen hauptsächlich in das amorphe Silicanezwerk eingebaut sind, wenn sie es nicht bereits zuvor waren, da Silica die Hauptphase der Komposite stellt.

Die Oxidationsversuche des Titan-haltigen SiOC/ZrO_2 -Nanokomposits (SiZrTiOC) wurden bei 1300°C und 1500°C an Luftatmosphäre durchgeführt. Bei 1300°C ähnelt das Oxidationsverhalten den Titan-freien Kompositen. Einzig die kontinuierliche und als parabolisch beschreibbare Massenzunahme setzt bereits mit Oxidationsbeginn ein. Die Oxidationsrate des SiZrTiOC -Komposits (1300°C: $45 \cdot 10^{-5}$ ($\pm 2,3 \cdot 10^{-5}$) $\text{mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$) weist die gleiche Größenordnung wie die Rate des Titan-freien SiZrOC2 -Komposits ($14,0 \cdot 10^{-5} \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$) auf. Daher scheint die Oxidationskinetik auch bei Titanzugabe von einer Silica-Passivierungsschicht bestimmt zu werden. Bei 1300°C liegt Silica aufgrund langsamer Kristallisation hauptsächlich amorph vor (Abbildung 5.48a).

Aufgrund der Titanzugabe bildet sich Zirkon an den Probenoberflächen in oxidativer Atmosphäre wesentlich schneller (Abbildung 5.48a). Bei 1300°C beträgt die Zirkonausbeute bereits nach 2 h 5,3 mol%, und nach 50 h hat sich knapp die Hälfte der t-ZrO_2 -Partikel zu Zirkon umgesetzt. Ein Vergleich der Zirkon-Reflexintensitäten der SiZrTiOC - und SiZrOC2 -Keramik nach 50 h Oxidation bei 1300°C verdeutlicht die stark unterschiedlichen Ausbeuten (Abbildung 5.48b). In Bezug auf die Oxidationskinetik macht sich Zirkon jedoch nicht bemerkbar, was auf den niedrigen Zirkongehalt zurückgeführt wird. Zudem erschwert der Überschuss an Silica die Bildung einer homogen deckenden Zirkonschicht. Zugleich setzen sich amorphes Silica und tetragonales ZrO_2 unter Volumenabnahme um, so dass durch Poren und Defekte die Oxidationskinetik erhöht werden kann. Im Materialinneren hingegen wird die Zirkonbildung auch bei Titanzugabe durch die diffusionshemmende Wirkung des Kohlenstoffs verhindert (Abbildung 5.48b). Die Bildungskinetik wird durch die Titanzugabe nur dort beschleunigt, wo sie auch sonst stattfindet, d.h. an den oberflächennahen Bereichen.

Ein Vergleich der Zirkonbildungskinetik des Titan-haltigen SiOC/ZrO_2 -Nanokomposits bei 1300°C und des Titan-freien Nanokomposits SiZrOC2 bei 1500°C zeigt trotz unterschiedlicher Temperaturen, dass als Folge der Titanzugabe die Keimbildungsphase deutlich verkürzt wird (Abbildung 5.49a). Näherungsweise wird die Keimbildung zu dem Zeitpunkt als abgeschlossen betrachtet, ab dem Zirkon erstmalig mittels XRD an den Probenoberflächen erfasst wird. Demnach nimmt die Keimbildung bei 1300°C mit Titan zwei Stunden in Anspruch, während sie ohne Titan bei 1500°C fünf Stunden dauert. Bedingt durch die schnelle Keimbildung scheint amorphes Silica der Kristallisation zu Cristobalit entzogen zu werden, das für die stark verlangsamt Zirkonbildung verantwortlich gemacht wird. Die verkürzte Keimbildung wird als Indiz für den Einbau des TiO_2 in die ZrO_2 -Partikel oder in das amorphe Silica gewertet.

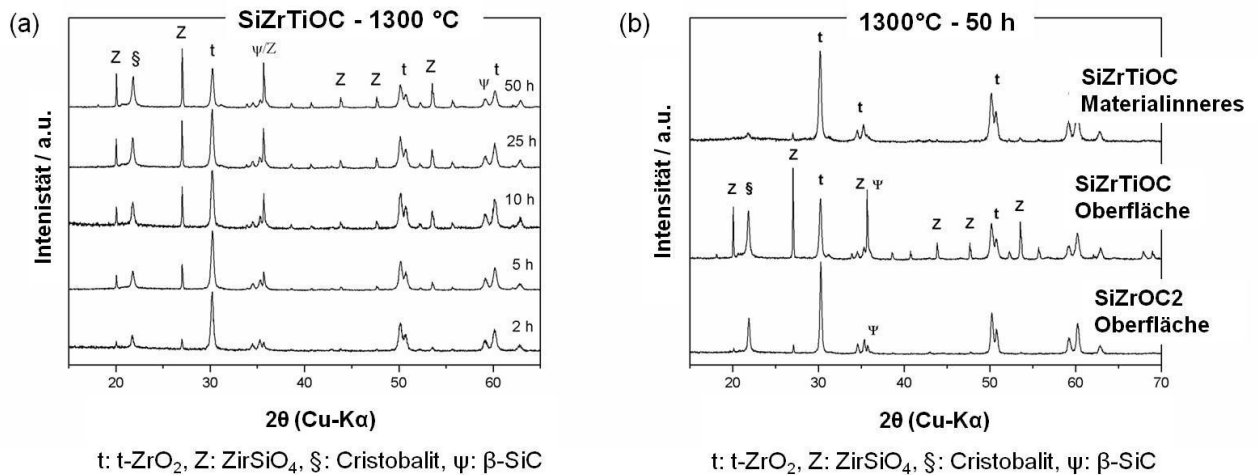


Abbildung 5.48: (a) Zeitabhängige oberflächennahe Phasenentwicklung des Titan-haltigen SiOC/ZrO₂-Nanokomposits SiZrTiOC durch Oxidation bei 1300°C. (b) Die Phasenzusammensetzung an der Oberfläche und im Materialinneren des Titan-haltigen Komposits SiZrTiOC im Vergleich zu der des Titan-freien Komposits SiZrOC2 nach 50 h Oxidation bei 1300°C.

Zirkon zeigt nach Gleichung 5.39 in oxidativer Atmosphäre eine veränderte Wachstumskinetik als Folge der Titanzugabe, da das Wachstum in zwei Bereiche eingeteilt werden kann. Im ersten Abschnitt (2 – 5 h) beträgt der Zeitexponent n des SiZrTiOC-Komposits 1,39 (Abbildung 5.49b) und stimmt in etwa mit dem Zeitexponent $3/2$ überein, dem für die Titan-freien SiOC/ZrO₂-Nanokomposite ein diffusionskontrolliertes Wachstum sphärischer Keimen zugeschrieben wird. Nach fünf Stunden ($t > 5h$) wird ein zweiter Abschnitt mit dem Zeitexponent 0,52 definiert, der das veränderte Wachstum andeutet. Der Zeitexponent $1/2$ kennzeichnet eine Kinetik, bei der die Dicke plättchenförmiger Keime anwächst, wenn die Keimbildung bereits zu Beginn abgeschlossen ist [257]. Allerdings ist Zirkon nach 50 h Oxidation nicht plättchenförmig, sondern als mikrometergroße Kristallite präsent (Abbildung 5.51a,b). Jedoch ist der Wachstumsprozess bei Zugabe von Titan noch nicht richtig verstanden.

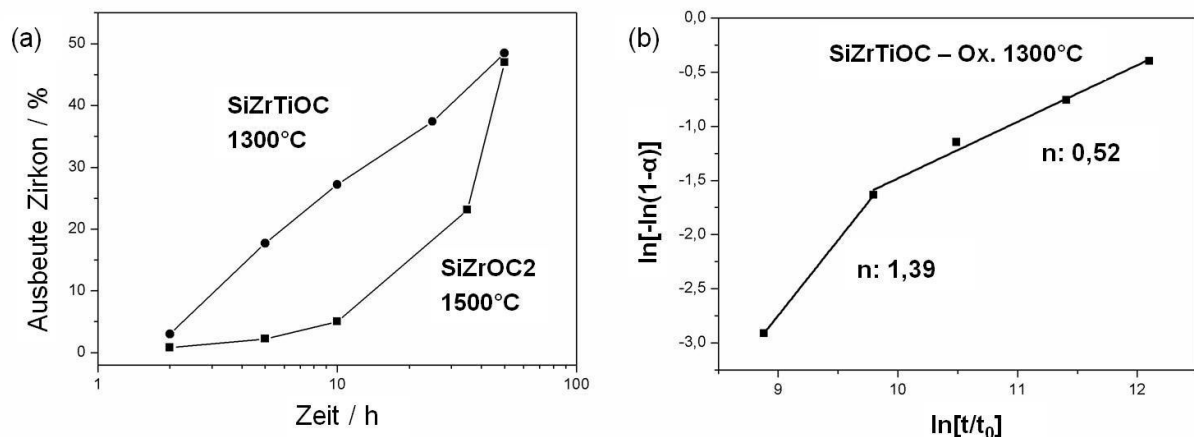


Abbildung 5.49: (a) Vergleich der Zirkonbildungskinetik des Titan-haltigen SiZrTiOC- (1300°C) und des Titan-freien SiZrOC2- (1500°C) SiOC/ZrO₂-Nanokomposit in oxidativer Atmosphäre. (b) Bestimmung des Zeitexponenten n der SiZrTiOC-Keramik basierend auf der empirischen Bildungskinetik.

Bei 1500°C beschleunigt die Titanzugabe nicht nur die Zirkonbildung, sondern auch die Oxidation des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits. Die oberflächenspezifische Massenzunahme übertrifft die Massenzunahme des bei 1500°C oxidierten Titan-freien SiOC/ZrO₂-Nanokomposits um etwa zwei Größenordnungen (Abbildung 5.50a). Der oxidierte Bereich kann durch eine rotbraune Färbung leicht erkannt werden. Nach 50 h Oxidation erstreckt er sich einige hundert Mikrometer in das Materialinnere. In REM-Untersuchungen erscheint der oxidierte Bereich heller als das Materialinnere (Abbildung 5.51d). Die sprunghafte Massenzunahme zu Beginn sowie das uneinheitliche Oxidationsverhalten zeigen eine intensive Oxidation an. Zugleich werden sie als Zeichen der thermischen Instabilität des Titan-haltigen SiOC/ZrO₂-Nanokomposits in oxidativer Atmosphäre bei 1500°C gewertet. Der Massenverlust wird auf die Oxidation von Kohlenstoff und auf die thermische Zersetzung des Komposits zurückgeführt. Durch den Verlust des Kohlenstoffs verschwindet die Diffusionsbarriere, so dass sich Zirkon in den oxidierten Bereichen unter dem Einfluß der Titanzugabe stark beschleunigt bildet. Bereits nach 4 h ist die Zirkonbildung an den Oberflächen in oxidativer Atmosphäre abgeschlossen (Abbildung 5.50b). Eine homogen deckende Zirkonschicht entsteht an den Oberflächen des SiOC/ZrO₂-Komposits dennoch nicht. Der Anteil des Silicas übertrifft den der Zirkonium-haltigen Substanzen deutlich. Darüber hinaus kristallisiert Cristobalit in den oxidierten Bereichen sehr stark, die sich dann aus Zirkon, Cristobalit und restlicher SiOC-Matrix zusammensetzen.

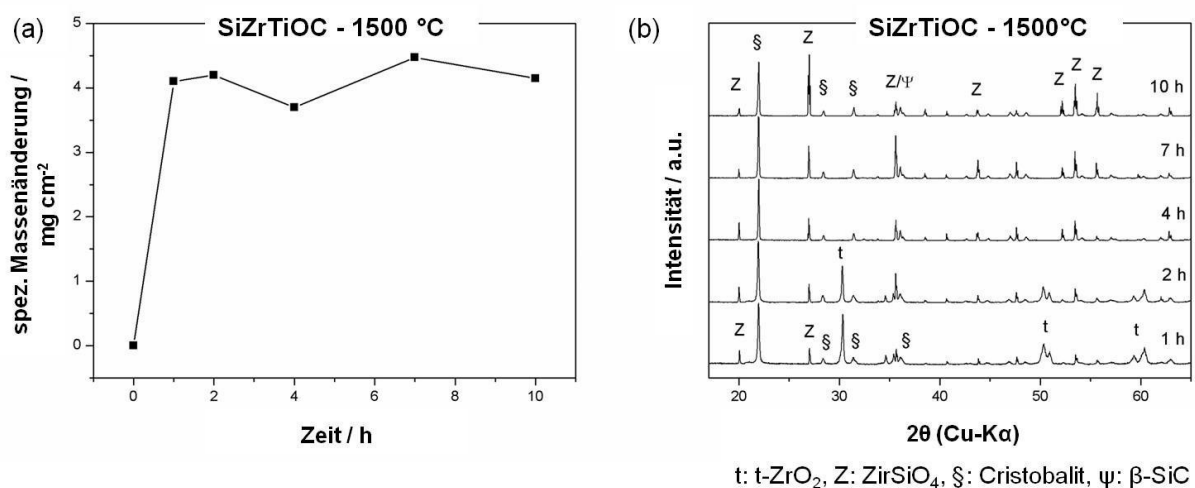


Abbildung 5.50: (a) Oxidationsverhalten des Titan-haltigen SiOC/ZrO₂-Nanokomposits bei 1500°C und (b) mittels XRD bestimmte Phasenentwicklung an der Probenoberfläche des Komposits.

Die Zirkonbildung wandert gemeinsam mit der Oxidation in das Materialinnere vor, wo die Umsetzung zu Zirkon nach 10 h Oxidation noch nicht abgeschlossen ist. Vielmehr hemmt Kohlenstoff die Zirkonbildung solange, bis er oxidiert wird. Die intensive Oxidation des Titan-haltigen SiOC/ZrO₂-Nanokomposits bei 1500°C wird hauptsächlich der verstärkten Zirkonbildung selbst zugeschrieben. Da Silica mit den t-ZO₂-Partikeln unter leichter Volumenschrumpfung reagiert, können Poren oder kleine

Defekte entstehen. Die oxidierten Bereiche sind entsprechend porös und zerklüftet (Abbildung 5.51e,f). Andererseits erhöht die Titanzugabe die thermische Stabilität der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite in oxidativer Atmosphäre, da ein Aufblähen der Proben durch Zersetzungsgase wie für den Fall ohne Titanzugabe nicht stattfindet. Zum einen wird Silica durch die Zirkonbildung einer carbothermischen Zersetzung entzogen, zum anderen können Zersetzungsgase durch die Poren leicht entweichen.

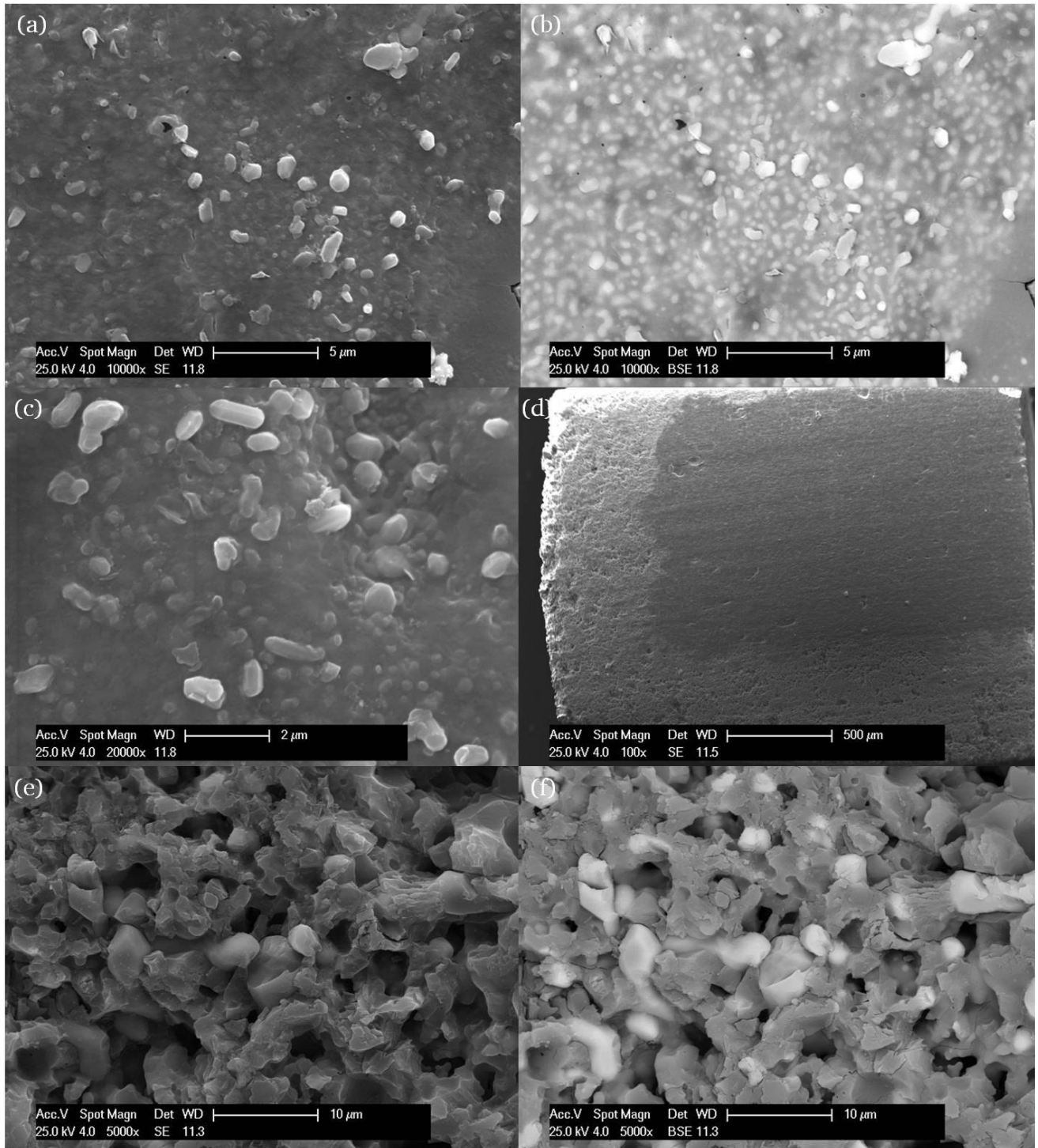


Abbildung 5.51: REM-Aufnahmen des bei 1500°C in Luftsauerstoff oxidierten Titan-haltigen SiOC/ZrO₂-Nanokomposits nach 10 h Oxidation. (a-c) Die Probenoberfläche zeigt mikrometergroße Kristalle, die als Zirkon betrachtet werden. (d) Der oxidierte Bereich erstreckt sich einige hundert Mikrometer in das Material. (e,f) Zudem ist der oxidierte Bereich porös.

Zusammenfassung

Durch die Titanzugabe (bzw. TiO_2) wird die Zirkonbildung der SiOC/ZrO_2 -Nanokomposite deutlich beschleunigt. Das TiO_2 scheint sich in dem amorphen Silica und in den tetragonalen ZrO_2 -Partikeln zu lösen. Ein Indiz ist die stark verkürzte Keimbildungsphase. Die empirische Kinetikgleichung, basierend auf dem JMAK-Modell, zeigt eine veränderte Wachstumskinetik des Zirkons als Folge der Titanzugabe. Kurzzeitig setzt diffusionskontrolliertes Wachstum spärlicher Partikel ein, während der anschließende Wachstumsprozess noch unklar ist.

Die beschleunigte Zirkonbildung infolge der Titanzugabe führt zu keiner erhöhten Oxidationsstabilität, obwohl Zirkon als eine sehr gute Sauerstoff-Diffusionsbarriere bekannt ist. Der Zirkongehalt des Komposits bleibt zu gering, um wesentlich Einfluss auf die Oxidationsstabilität zu nehmen. Bei sehr hohen Temperaturen verläuft die Oxidation sogar beschleunigt, da durch die Zirkonbildung selbst Poren entstehen können. Zugleich erhöht sich aber auch die thermische Stabilität der Komposite bezüglich ihrer Form aufgrund der beschleunigten Zirkonbildung. Der oxidierte Bereich besteht aus Cristobalit und Zirkon.

5.3.5. Thermomechanische Eigenschaften

Das ternäre SiOC und die SiOC/ZrO₂-Nanokomposite besitzen eine röntgenamorphe SiOC-Matrix und können auch als Gläser bzw. als Glaskeramiken mit einer Glasübergangstemperatur T_g betrachtet werden. Im Bereich der Glasübergangstemperatur erweichen Gläser und beginnen daher unter mechanischer Belastung viskos zu fließen, so dass dadurch die Anwendung der Keramiken als Strukturmaterial eingeschränkt werden kann [33, 37, 270]. Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur werden das Druckkriechverhalten und die Temperaturabhängigkeit des E-Moduls untersucht. Darüber hinaus wird der thermische Ausdehnungskoeffizient (CTE: coefficient of thermal expansion) bestimmt. Der CTE und das Kriechverhalten sind als thermomechanische Parameter zur Auslegung thermisch beanspruchter Bauteile, wie von Schutzschichten äußerst relevant [271]. Die thermomechanischen Eigenschaften wurden an keramischen Stäbchen untersucht, die aus heißgepressten Proben zugeschnitten und anschließend planparallel geschliffen wurden. Aufgrund der sehr geringen Porosität wird eine Verdichtung der Keramiken während der Messungen als vernachlässigbar betrachtet, die sonst die Bestimmung thermomechanischer Eigenschaften verfälschen kann [37, 111].

5.3.5.1. Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Der thermische Ausdehnungskoeffizient α beschreibt die materialspezifische Ausdehnung eines Materials in Abhängigkeit der Temperatur [271]. Besonders als Schichtmaterial spielt der thermische Ausdehnungskoeffizient eine bedeutende Rolle. Um thermische Spannungen zwischen der Schicht und dem Substrat zu vermeiden, sollte der CTE der Schicht möglichst mit dem des Substrats übereinstimmen, da sonst thermische Spannungen zu Ablösung der Schicht führen können [11, 14].

Zur Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizientens des ternären SiOC und der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite wurden Dilatometriemessungen bis 1350°C in inerter Atmosphäre (Argon) durchgeführt. Als Referenzmaterial wurde ein quaderförmiger Saphirkristall (3·4·25 mm³) mit Orientierung in die kristallographische c- bzw. (0001)-Richtung verwendet, dessen thermische Ausdehnung in der Literatur zu finden ist ($\alpha_{\text{Saphir}}||c = 8,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [272, 273]).

Die experimentell gemessene relative thermische Ausdehnung des Saphirs setzt sich aus der bekannten relativen Ausdehnung des Saphirs und der unbekannten relativen thermischen Ausdehnung des Dilatometers nach Gleichung 5.41 zusammen. Mit der Referenzmessung des Saphirs wird die relative thermische Ausdehnung des Dilatometers ermittelt, um die experimentell gemessenen relativen thermischen Ausdehnungen der SiOC-basierten Keramiken um diesen Betrag korrigieren zu können (Gleichung 5.42). Die relativen thermischen Ausdehnungen des Dilatometers und der Keramiken

werden durch Polynome fünften Grades (im Temperaturbereich von 150°C bis 1100°C) beschrieben, um sie miteinander verrechnen zu können.

$$\left(\frac{dL_{Saphir-exp.}}{L_{Saphir} + L_{Dila.}} \right) = \left(\frac{dL_{Saphir}}{L_{Saphir}} \right) + \left(\frac{dL_{Dila.}}{L_{Dila.}} \right) \quad (5.41)$$

$$\left(\frac{dL_{Probe}}{L_{Probe}} \right) = \left(\frac{dL_{Probe-exp.}}{L_{Probe} + L_{Dila.}} \right) - \left(\frac{dL_{Dila.}}{L_{Dila.}} \right) \quad (5.42)$$

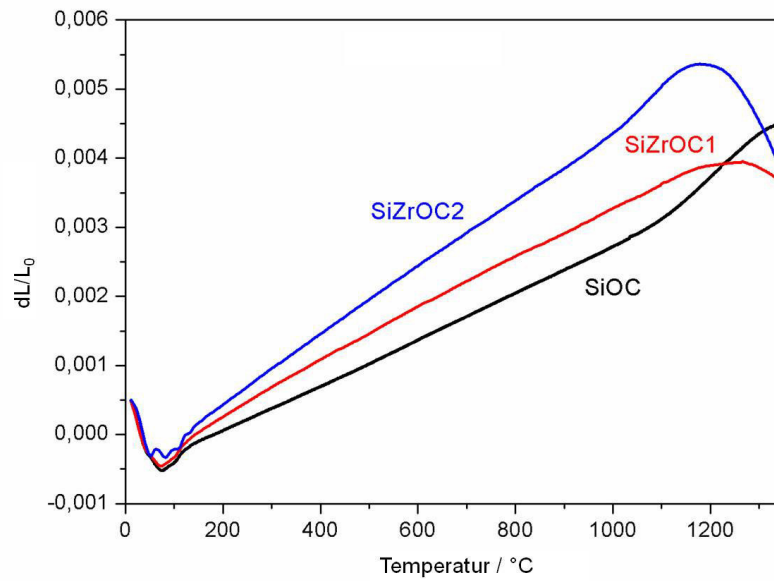


Abbildung 5.52: Relative thermische Längenausdehnung des ternären SiOC und der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite.

Die nach Gleichung 5.42 korrigierte relative thermische Längenänderung dL_{Probe}/L_{Probe} wird über der Temperatur aufgetragen (Abbildung 5.52). Zu Beginn der Messungen wird eine negative relative Längenänderung festgestellt, die auf eine ungenaue Temperaturbestimmung des Thermoelements in diesem Bereich zurückgeführt wird. Der thermische Einfluß des Dilatometers wird in diesem Abschnitt nicht korrekt korrigiert. Im Temperaturbereich 200°C - 1100°C lässt sich die relative thermische Längenänderung der Keramiken als linear beschreiben. Der thermische Ausdehnungskoeffizient α wird nach Gleichung 5.43 als Steigung der Ausgleichsgeraden bestimmt.

$$\alpha = \frac{\left(\frac{dL_{Probe}}{L_{Probe}} (1100^\circ C) \right) - \left(\frac{dL_{Probe}}{L_{Probe}} (200^\circ C) \right)}{1100^\circ C - 200^\circ C} \quad (5.43)$$

Oberhalb von 1100°C nimmt die relative thermische Ausdehnung zu. Allerdings kann nur für das ternäre SiOC ein weiterer linearer Bereich bis 1300°C definiert werden. Anschließend flacht die relative Ausdehnung bis zur Stagnation ab. Die relativen thermischen Längenänderungen der Komposite zeigen bei 1270°C (SiZrOC1) bzw. bei 1200°C (SiZrOC2) ein Maximum. Mit steigender Temperatur liegt eine negative relative Ausdehnung vor, was dem Überschreiten der Glasübergangstemperatur zugeschrieben wird. Die Glaskeramiken erweichen und beginnen viskos zu fließen, zumal die Proben im Dilatometer unter leichter Druckspannung stehen. Die abnehmende Glasübergangstemperatur mit steigendem ZrO₂-Gehalt wird dem geringeren freien Kohlenstoffgehalt infolge der Modifizierung zugeschrieben. Ausführlich wird das viskose Fließen der SiOC-basierten Keramiken in dem Kapitel über das Kriechverhalten (Kapitel 5.3.5.2.) diskutiert.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient des ternären SiOC (SiO_{1.59}C_{0.66}) beträgt $3,35 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und übertrifft knapp andere Werte von dichtem SiOC. Rouxel et al. geben $3,12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [37] für pyrolysiertes SiO_{1.39}C_{0.32} und Renlund et al. $3,14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für heißgepresstes SiO_{1.24}C_{0.50} an [188]. Der leicht erhöhte CTE kann der verschiedenen SiOC-Zusammensetzungen und den unterschiedlich betrachteten Temperaturbereichen zugeschrieben werden.

Im Fall der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite nimmt der thermische Ausdehnungskoeffizient mit steigendem ZrO₂-Volumenanteil von $3,70 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (SiZrOC1) auf $4,91 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (SiZrOC2) zu (Tabelle 5.23). Der mittlere thermische Ausdehnungskoeffizient von tetragonalem ZrO₂ erstreckt sich zwischen $11,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für YSZ [11] und $11,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei einer 12 mol% CeO₂-Dotierung [274]. Folglich kann der CTE der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite bei einer Anwendung als Schichtmaterial an den eines Substrats über einen gewissen Bereich anhand des ZrO₂-Gehalts angepasst werden.

Tabelle 5.23: Thermischer Ausdehnungskoeffizient α der SiOC-basierten Keramiken. Die experimentellen Werte $\alpha_{\text{exp.}}$ sind den nach der Mischungsregel berechneten Koeffizienten $\alpha_{\text{ber.}}$ gegenübergestellt.

Keramik	ZrO ₂ Vol%	$\alpha_{\text{exp.}} \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 200 < T < 1100 °C	$\alpha_{\text{ber.}} \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$\alpha_{\text{exp.}} \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 1100 < T < 1300 °C
SiOC	-	$3,35 \pm 0,01$		6,37
SiZrOC1	7,4	$3,70 \pm 0,01$	3,95	
SiZrOC2	18,7	$4,91 \pm 0,01$	4,87	

Nach der Mischungsregel setzt sich der thermische Ausdehnungskoeffizient eines Verbundwerkstoffs aus der Summe der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beteiligten Phasen zusammen, die mit ihrem Volumenanteil gewichtet werden (Gleichung 5.44) [271].

$$\alpha_{\text{Komposit}} = \sum_{i=1}^n \alpha_i \text{Vol}\%_i \quad (5.44)$$

Die Übertragung der Mischungsregel auf das ternäre SiOC und die SiOC/ZrO₂-Nanokomposite wird im Folgenden geprüft. Im ternären SiOC stellt amorphes Silica (77,9 Vol%) die Hauptphase und besitzt mit $0,5 - 0,57 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [37] einen sehr niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Der CTE von kubischem β -SiC (9,1 Vol%) variiert in dem Bereich $4,5 - 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [275, 276] und der von pyrolytischem Kohlenstoff (13,0 Vol%) im Bereich $4 - 6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [277]. Beide Phasen besitzen niedrige Volumenanteile (Tabelle 5.13). Unter Verwendung der größtmöglichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Phasen ergibt sich nach der Mischungsregel aufgrund des dominierenden Silicaanteils ein thermischer Ausdehnungskoeffizient von $1,82 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, der deutlich unterhalb des experimentellen Wertes liegt (Tabelle 5.23). Der thermische Ausdehnungskoeffizient des ternären SiOC kann daher trotz Phasenseparation nicht mit Hilfe der Mischungsregel beschrieben werden. Ternäres SiOC kann folglich nicht als Summe der einzelnen Phasen aufgefasst werden. Vielmehr scheinen die Grenzflächen auf nanoskaliger Ebene eine sehr entscheidende Rolle für die Mikrostruktur und die daraus resultierenden Eigenschaften des ternären SiOC zu spielen.

Im Fall der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite wird der CTE mit der Mischungsregel zunächst so berechnet, als ob er sich aus der Summe der einzelnen Phasen (α -SiO₂, β -SiC, C_{free} und ZrO₂) mit ihren in Tabelle 5.13 gegebenen Volumenanteile zusammensetzt. Mit dem CTE des tetragonalen ZrO₂ in Höhe von $11,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ([274]) berechnet sich der CTE des Komposits zu $2,23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (SiZrOC1) bzw. zu $3,17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (SiZrOC2). Die experimentellen Werte jedoch sind größer. Wird das ternäre SiOC dagegen als eine Phase mit dem experimentellen CTE ($3,35 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) betrachtet, lässt sich die Mischungsregel anwenden. Dann entsprechen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten in etwa den experimentell bestimmten Werten (Tabelle 5.23). Die Abweichung wird auf die abgeschätzten SiOC- und ZrO₂-Volumenanteile sowie auf die Nanokristallinität der ZrO₂-Ausscheidungen zurückgeführt. Zudem wird der CTE von dotiertem t-ZrO₂ (12 mol% CeO₂) in der Mischungsregel zu Grunde gelegt, während die ZrO₂-Partikel der Komposite undotiert sind. Für rein tetragonales ZrO₂ kann aufgrund der thermodynamischen Instabilität in dem untersuchten Temperaturbereich kein CTE angegeben werden.

Zusammenfassung

Der thermische Ausdehnungskoeffizient des ternären SiOC beträgt $3,35 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und ist anderen Werten von dichtem SiOC vergleichbar. Als Summe der einzelnen Phasen (amorphes Silica, nanokristallines SiC und freier Kohlenstoff) lässt sich der CTE des ternären SiOC jedoch trotz Phasenseparation nach der Mischungsregel nicht beschreiben. Vielmehr sind die Grenzflächen für die Mikrostruktur und für die daraus resultierenden Eigenschaften des SiOC wesentlich. Mit steigendem ZrO₂-Gehalt nimmt der thermische Ausdehnungskoeffizient zu. Wird das ternäre SiOC hingegen als eine Phase betrachtet, kann der CTE der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite anhand der Mischungsregel beschrieben werden.

5.3.5.2. Druck-Kriechverhalten

Eine andere wichtige thermomechanische Eigenschaft für Hochtemperaturanwendungen ist das Kriechverhalten. Hierbei verformt sich das Material bei erhöhten Temperaturen stetig plastisch unter Einwirkung einer mechanischen Belastung, die bei Raumtemperatur keine bleibende Verformung hervorruft. Das Kriechen ist daher eine Funktion der Spannung, Zeit und Temperatur [271]. Die Druckkriechversuche wurden an dichten keramischen Stäbchen des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits SiZrOC1 bei drei unterschiedlichen Temperaturen (1100°C – 1250°C) und bei unterschiedlichen Lasten (10 – 50 MPa) durchgeführt. Die Dehnung wurde in Abhängigkeit der Zeit gemessen.

Ein uniaxialer Druck verursacht allgemein eine Dehnung in die drei Raumrichtungen des kartesischen Koordinatensystems. Die Dehnung ε_z ist parallel zur Belastungsachse, während die transversalen Dehnungen ε_x und ε_y senkrecht zu dieser stehen. Alle drei Dehnungen enthalten Informationen über Volumen- und Dichteänderungen [278]. Hierbei entspricht die Dehnung ε_a der relativen Volumen- oder Dichteänderung, die durch eine Verdichtung des Materials hervorgerufen wird (Gleichung 5.45).

$$\varepsilon_a = \frac{\Delta V}{V} = -\frac{\Delta \rho}{\rho} = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z \quad (5.45)$$

Die Kriechdehnung ε_e hingegen verändert das Volumen der Probe nicht und wird mit Gleichung 5.46 beschrieben.

$$\varepsilon_e = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{1}{2} \{ (\varepsilon_z + \varepsilon_x)^2 + (\varepsilon_x - \varepsilon_y)^2 + (\varepsilon_y - \varepsilon_z)^2 \}} \quad (5.46)$$

Liegt eine uniaxiale Belastung wie bei den Druckkriechexperimenten vor, sind die Dehnungen in die drei unterschiedlichen Richtungen identisch ($\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_z$), so dass sich Gleichung 5.46 zu Gleichung 5.47 vereinfacht.

$$\varepsilon_e = \frac{2}{3} |\varepsilon_z - \varepsilon_t| \quad (5.47)$$

Darüber hinaus ist das Verhältnis der transversalen Dehnung ε_t zur Dehnung in Belastungsrichtung ε_z festgelegt, d.h. $\varepsilon_t = -1/2 \varepsilon_z$, wenn keine Volumenänderung während der Druckbelastung auftritt.

In Abbildung 5.53 sind die axialen Kriechkurven des SiZrOC1-Komposits bei 1100°C gezeigt. Zu Beginn der Belastung setzt sofort elastische Verformung ein. Danach nehmen die Kriechraten charakteristisch für primäres Kriechen ab. Im Anschluss werden die Dehnungsraten konstant. Dies kennzeichnet das sekundäre bzw. stationäre Kriechen. Nach Entlastung formt sich der elastische Anteil der Verformung sowie ein gewisser Grad der inelastischen Dehnung wieder zurück [279] (Abbildung 5.53).

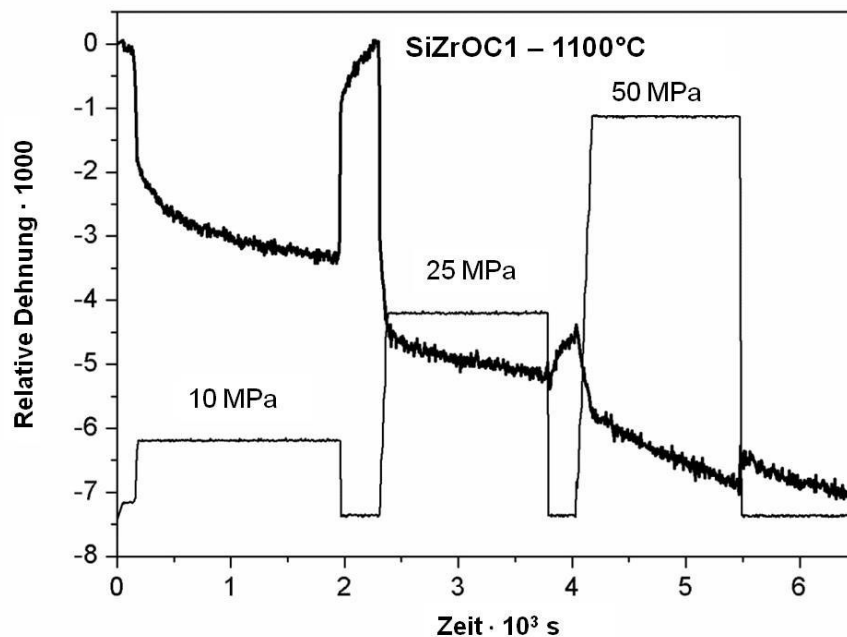


Abbildung 5.53: Kriechkurven des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits SiZrOC1 bei 1100°C für unterschiedliche Lasten.

Die Kriechraten des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits SiZrOC1 sind in Abhängigkeit der Temperatur und der Last in Tabelle 5.24 aufgeführt. Zum Vergleich werden die Kriechraten des ternären SiOC angegeben, die von Papendorf et al. bestimmt wurden [42, 74]. Bei 1100°C stimmen die Kriechraten der beiden Systeme noch relativ gut überein, doch mit steigender Temperatur nehmen die Kriechraten des SiZrOC1-Komposits stärker zu als die des ternären SiOC.

Tabelle 5.24: Axiale Kriechraten ϵ_z des ternären SiOC* (*Daten von Papendorf et al. [74]) und des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits SiZrOC1.

Temperatur	$\epsilon_z \cdot 10^6 / \text{s}^{-1}$					
	SiOC*			SiZrOC1		
	10 MPa	25 MPa	50 MPa	10 MPa	25 MPa	50 MPa
1100°C	0,08	0,21	0,34	0,29	0,36	0,82
1200°C	0,42	0,73	1,21	1,96	4,72	9,33
1250°C	0,97	2,38	5,02	4,58	14,41	-

Bei der Bestimmung der Kriechdehnung wird die transversale Dehnung berücksichtigt, die bei einer Kriechverformung ohne Volumenänderung der Hälfte der axialen Dehnung entspricht, allerdings mit umgekehrtem Vorzeichen, d.h. -0,5 (Gleichung 5.47). Für den SiZrOC1-Komposit wird ein Verhältnis der transversalen zur axialen Dehnung von -0,42 bestimmt. Dadurch wird eine geringe Volumenänderung angedeutet, obwohl die Keramik dicht ist und sich ihre Dichte durch die

Druckkriechexperimente nicht verändert. Die ternäre SiOC-Keramik weist ein nahezu identisches Verhältnis der transversalen zur axialen Dehnung von -0,415 auf [74]. Die leichten Volumenänderungen sind noch nicht richtig verstanden, da eine Kristallisation oder eine Phasenumwandlung während der Experimente nicht stattfindet, wie Röntgenbeugungs- und TEM-Untersuchungen zeigen. Die Verformung wird daher der Kriechdehnung ε_e zugeschrieben, die in den folgenden Berechnungen verwendet wird.

Makroskopisch gehorcht die Kriechrate dem Norton'schen Potenzgesetz, in dem K eine Konstante, σ die angelegte Druckspannung, m der Spannungsexponent, E_a die Aktivierungsenergie des Kriechens, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur (in K) sind (Gleichung 5.48) [270].

$$\dot{\varepsilon} = K \sigma^m \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.48)$$

Anhand des Norton'schen Potenzgesetzes wird der Spannungsexponent m für die drei Kriechtemperaturen bestimmt. Sein Wert variiert um den Wert „Eins“ und kennzeichnet damit viskoses Fließen als verantwortlichen Kriechmechanismus (Tabelle 5.25), wie es ebenfalls für ternäres SiOC [33, 188] oder SiCN [111] analysiert wurde.

Tabelle 5.25: Experimenteller Spannungsexponent m des ternären SiOC (*Daten von Papendorf, Linck et al. [74]) und des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits SiZrOC1.

Temperatur	SiOC*	SiZrOC1
1100°C	0,85 (± 0,45)	1,08 (± 0,04)
1200°C	0,69 (± 0,08)	1,21 (± 0,13)
1250°C	1,02 (± 0,01)	1,24 (± 0,14)

Die Kriechviskosität des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits wird basierend auf den Wertepaaren der Druckspannung σ_s und der Dehnungsrate $\dot{\varepsilon}$ gemäß Gleichung 5.49 berechnet [33, 270]. Hierzu wird Newton'sches Fließverhalten angenommen [111] und für die Poisson-Zahl ν der Wert 0,11 des ternären SiOC bei 1100°C verwendet [98]. In Abbildung 5.54 ist die Kriechviskosität des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits im Vergleich zum ternären SiOC und zu einem SiOC/HfO₂-Nanokomposit dargestellt.

$$\eta_s = \frac{\sigma_s}{2(1+\nu)\dot{\varepsilon}} \quad (5.49)$$

Die Glasübergangstemperatur T_g des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits beträgt 1245°C gemäß der Definition, dass die Viskosität von Gläsern an der Glasübergangstemperatur den Wert 10^{12,6} Pa·s besitzt [280, 281]. Ein SiOC/HfO₂-Nanokomposit zeigt mit 1248°C eine Glasübergangstemperatur im gleichen Temperaturbereich [74]. Die sehr gute Übereinstimmung wird dem vergleichbaren segregierten Kohlenstoffgehalt der SiOC/MO₂-Nanokomposite (M: Zr, Hf) zugeordnet (Tabelle 5.19), während die

erheblich höhere Glasübergangstemperatur des ternären SiOC von 1380°C auf den höheren freien Kohlenstoffgehalt (13,3 Vol%) zurückgeführt wird [74].

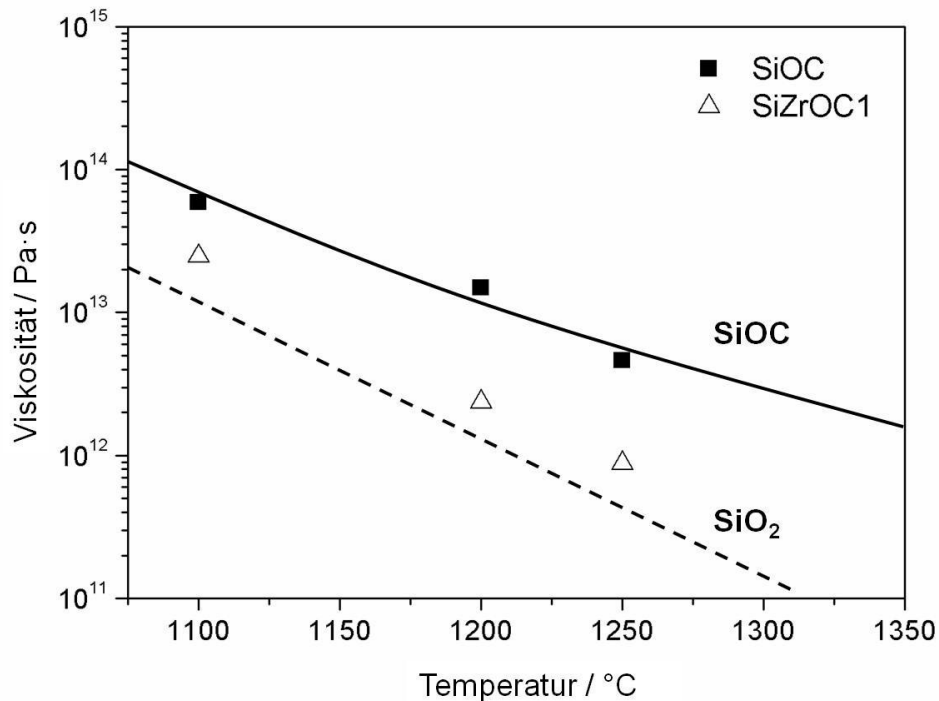


Abbildung 5.54: Viskosität des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits SiZrOC1 im Vergleich zu der des ternären SiOC und eines SiOC/HfO₂-Nanokomposits SiHfOC in Abhängigkeit der Temperatur (siehe Papendorf et. al [74]). Durch die Modifizierung des ternären SiOC nimmt die Viskosität ab. Die schwarz durchgezogene Linie stellt die Temperaturentwicklung der Viskosität von SiOC aus der Literatur dar, während die gestrichelte Linie die Viskositätsentwicklung von reinem amorphen Silica beschreibt. Die Viskosität des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits SiZrOC1 liegt zwischen diesen beiden Grenzfällen.

Der starke Anstieg der Kriechrate des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits bei 1250°C wird auf die Nähe zur bzw. auf das Überschreiten der Glasübergangstemperatur zurückgeführt. Um die Glasübergangstemperatur zu überprüfen, wird sie zusätzlich mit Hilfe der Impulserregungsmethode auf 1256°C anhand der Änderung des E-Moduls bestimmt (Abbildung 5.55). Damit bestätigt sich die Glasübergangstemperatur von 1245°C, die durch die Viskosität von 10^{12,6} Pa·s definiert ist. Der E-Modul des SiZrOC1-Komposits beträgt 85 GPa bei Raumtemperatur (Glg. 4.3) und entspricht E-Modulwerten des ternären SiOC [74, 98]. Die Temperaturabhängigkeit des E-Moduls des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits kann in zwei Temperaturbereiche eingeteilt werden (Abbildung 5.55). Zum einen nimmt der E-Modul über einen weiten Temperaturbereich mit steigender Temperatur kontinuierlich zu. Dieses thermische Verhalten ist ungewöhnlich, da üblicherweise der E-Modul mit zunehmender Temperatur kontinuierlich leicht abnimmt [270]. Allerdings ist das Verhalten für SiOC-basierte Keramiken [37, 74] und für amorphes Silica [282] bekannt. Zum anderen nimmt der E-Modul des Nanokomposits bei sehr hohen Temperaturen stark ab. Der Übergang zwischen den beiden Temperaturbereichen kennzeichnet die Glasübergangstemperatur [283].

Tabelle 5.26: Glasübergangstemperatur T_g des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits SiZrOC1 im Vergleich zu ternärem SiOC* und zu einem SiOC/HfO₂-Nanokomposit* (*Daten von Papendorf et al. [74]) gemäß der Definition der Viskosität von $10^{12,6}$ Pa·s an der Glasübergangstemperatur T_g aus den Kriechexperimenten oder aus der temperaturabhängigen Messung des E-Moduls.

Keramik	T_g (aus den Viskositätsdaten)	T_g (aus der E-Modul Messung)
SiOC*	1380°C	1400°C
SiZrOC1	1245°C	1256°C
SiHfOC*	1248°C	1205°C

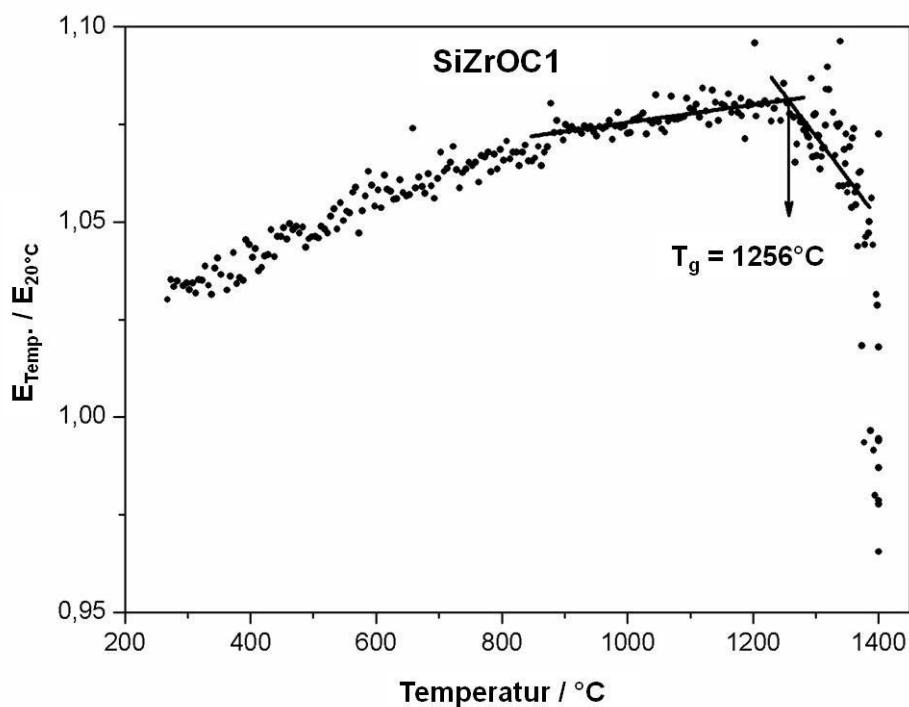


Abbildung 5.55: Temperaturabhängigkeit des E-Moduls für den SiOC/ZrO₂-Nanokomposit SiZrOC1.

Nach Gleichung 5.49 wird die Aktivierungsenergie für das Kriechen über einen Arrhenius-Plot bestimmt, bei dem der natürliche Logarithmus der Kriechrate $\ln \dot{\epsilon}$ über der inversen Temperatur aufgetragen wird (Abbildung 5.56). Die Aktivierungsenergie des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits ist mit $386 (\pm 56) \text{ kJ mol}^{-1}$ größer als die des ternären SiOC (283 kJ mol^{-1}), aber geringer als die eines SiOC/HfO₂-Nanokomposits (476 kJ mol^{-1}) [74].

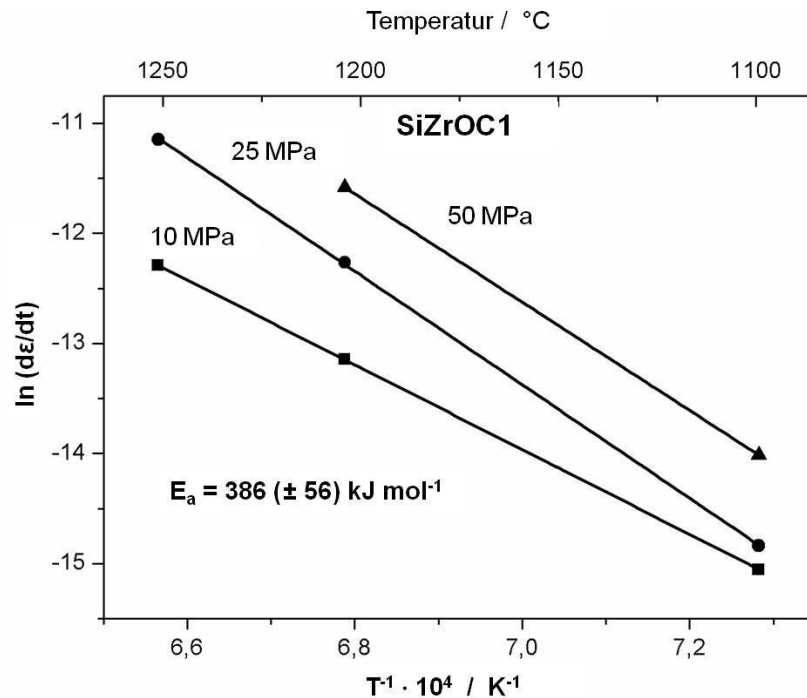


Abbildung 5.56: Arrhenius-Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie zum Kriechen des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits.

Das Ergebnis, dass die Kriechraten und die Aktivierungsenergie durch die ZrO₂-Modifizierung zunehmen, steht im Widerspruch zum Norton'schen Potenzgesetz, nach dem für das ternäre SiOC aufgrund der geringen Aktivierungsenergie eine höhere Kriechrate erwartet wird. Das ternäre SiOC zeigt aufgrund des deutlich höheren Kohlenstoffgehalts niedrigere Kriechraten. Eine Zunahme der Viskosität mit steigendem freiem Kohlenstoffgehalt wurde an ternärem SiOC selbst festgestellt [33]. Der geringe freie Kohlenstoffgehalt als Folge der ZrO₂-Modifizierung führt daher zu höheren Kriechraten des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits im Vergleich zum ternären SiOC (Tabelle 5.13).

Amorphes Silica stellt diesbezüglich einen Grenzfall, da es ohne freien Kohlenstoff besonders anfällig für viskoses Fließen ist. Entsprechend zeigt Silica erkennbar höhere Kriechraten als die SiOC-basierten Keramiken. In der hohen Aktivierungsenergie des amorphen Silicas (712 kJ mol⁻¹) spiegelt sich eine starke Temperaturabhängigkeit des viskosen Fließens wieder [284]. Ternäres SiOC dagegen kann als Komposit mit einer Silica-reichen Matrix betrachtet werden, in die freier Kohlenstoff, nanokristalline SiC-Ausscheidungen und im Fall des Komposits zusätzlich ZrO₂-Nanopartikel eingebettet sind. Der Einfluß der eingelagerten Phasen auf die Aktivierungsenergie scheint jedoch unwesentlich. Die Aktivierungsenergie des ternären SiOC (283 kJ mol⁻¹) stimmt mit der von ternärem SiOC (296 kJ mol⁻¹) überein, das nahezu keinen segregierten Kohlenstoff enthält [37].

Nach Modellvorstellungen kann das intrinsische ternäre SiOC als eine kontinuierliche Silicaphase beschrieben werden, in die ein dreidimensionales Kohlenstoffnetzwerk eingebettet ist, so dass sich Silica-Nanodomänen von etwa 1-3 nm ergeben [72, 74]. Basierend auf diesem Modell simulierte Papendorf et al. die Viskosität des ternären SiOC und der Metalloxid-modifizierten SiOC/MO₂-

Nanokomposite (M: Zr, Hf) in Abhängigkeit der Temperatur mit Hilfe eines numerischen Ansatzes in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten [74]. Danach bestimmen maßgeblich zwei Faktoren die Kriechraten, die eingelagerten Phasen (freier Kohlenstoff, SiC, ZrO₂) und die Silica-Nanodomänenengröße. Die eingelagerten Phasen erhöhen die Viskosität der Silica-reichen Matrix in Abhängigkeit ihrer geometrischen Form [285]. Die fast sphärischen ZrO₂- und SiC-Nanopartikel mit einem Aspektverhältnis (d.h. Längen- zu Breitenausdehnung) von etwa „Eins“ üben keine sonderliche Hinderniswirkung auf das viskose Fließen aus. Der segregierte Kohlenstoff dagegen besitzt aufgrund seines Aspektverhältnisses von 10 – 15 eine sperrige Struktur (Abbildung 5.23b, Abbildung 5.25a), so dass er den Einfluss der eingelagerten Phasen dominiert [74]. Die höheren Kriechraten des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits werden auf den geringeren segregierten Kohlenstoffgehalt im Vergleich zum ternären SiOC zurückgeführt.

Der zweite Faktor ist die Silica-Nanodomänenengröße, da die Diffusion des Siliciums bei steigender Temperatur von dem engmaschigen intrinsischen Kohlenstoffnetzwerk begrenzt wird. In dem Temperaturbereich der Kriechversuche wird das Kohlenstoffnetzwerk als temperaturstabil betrachtet. Die Silica-Nanodomäne des SiOC/ZrO₂-Komposits ist durch die Modifizierung um den Faktor 1,26 größer als für das ternäre SiOC [74]. Mit zunehmender Silica-Nanodomänenengröße verringert sich der Einfluss des intrinsischen Kohlenstoffnetzwerks, da Silicium innerhalb der Domäne über eine größere Strecke diffundieren kann. Temperaturen oberhalb von 1200°C machen diesen Effekt durch die höheren Kriechraten des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits offensichtlich. Zugleich nimmt die Temperaturabhängigkeit des viskosen Fließens zu, die sich in der höheren Aktivierungsenergie des viskosen Fließens für den Komposit widerspiegelt [74].

Zusammenfassung

Die Glasübergangstemperatur des SiOC/ZrO₂-Nanokomposits SiZrOC1 (1250°C) ist im Vergleich zum ternären SiOC (1380°C) niedriger. Entsprechend zeigt der Komposit höhere Kriechraten als das ternäre SiOC. Als Kriechmechanismus wird viskoses Fließen identifiziert. Die Kriechraten werden im Wesentlichen von zwei Faktoren beeinflusst. Zum einen bestimmt der in die SiOC-Matrix eingelagerte segregierte Kohlenstoff aufgrund seiner sperrigen Struktur die Kriechraten, während die anderen eingelagerten Phasen (nanokristallines SiC, ZrO₂-Partikel) mit ihrer sphärischen Geometrie wenig Widerstand gegen das Kriechen hervorrufen. Die höheren Kriechraten des Komposits werden hauptsächlich auf den geringeren segregierten Kohlenstoffgehalt als Folge der ZrO₂-Modifizierung zurückgeführt. Zum anderen nimmt die Silica-Nanodomänenengröße Einfluß auf die Kriechraten, die für den SiOC/ZrO₂-Nanokomposit größer ausfällt als für das ternäre SiOC. Mit erweiterter Nanodomäne verlängert sich der mögliche Diffusionspfad innerhalb der Domäne, so dass das viskose Fließen stärker temperaturabhängig wird. Die Kriechraten des Komposits nehmen daher bei steigender Temperatur stärker zu.

5.4. Polymer-abgeleitete keramische Schichten

Die Anforderungen an keramische Schutzschichten bzw. an Schichtsysteme wie EBCs oder TBCs sind sehr hoch und zahlreich. Vier wichtige Anforderungen seien hier kurz erwähnt [11, 13, 14]. Erstens muss die Schicht die Fähigkeit besitzen, einer Reaktion mit einer aggressiven Umgebung zu widerstehen und eine sehr niedrige Sauerstoffdurchlässigkeit aufweisen, um den Sauerstofftransport zu begrenzen. Zweitens soll die Schicht einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten in relativ guter Übereinstimmung mit dem des Substrats besitzen, um eine Ablösung oder Rissbildung der Schicht aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten zu vermeiden. Drittens muss die Schicht unter thermischer Beanspruchung phasenstabil sein. Phasenumwandlungen werden sehr kritisch gesehen, da sie üblicherweise von einer Volumenänderung mit schädigender Wirkung begleitet werden. Viertens muss die Schicht mit dem Substrat chemisch kompatibel sein, um zersetzende Wechselwirkungen zu umgehen [14].

Die keramischen SiOC/ZrO₂-Nanokomposite erfüllen einige dieser Anforderungen relativ gut. Sie sind bis 1400°C stabil gegen thermische Zersetzung und sind abgesehen von der oberflächennahen Zirkonbildung phasenstabil. Unter hydrothermalen Bedingungen zeigen sie bei moderaten Temperaturen eine den kristallinen Silicium-basierten Keramiken (SiC, Si₃N₄) in Näherung eine vergleichbare Korrosionsresistenz, und in oxidativer Atmosphäre zeigen sie bis 1400°C eine Oxidationsbeständigkeit, die in etwa der von SiC entspricht. Der thermische Ausdehnungskoeffizient kann anhand des ZrO₂-Gehalts in einem gewissen Bereich variiert werden, um den CTE der Schicht an den eines Substrats anzupassen. Zu beachten ist, dass die Glasübergangstemperatur durch die ZrO₂-Modifizierung unterhalb der Zersetzungstemperatur liegt, so dass eine Anwendung der Komposite unter mechanischer Beanspruchung von der Glasübergangstemperatur begrenzt werden kann. Die SiOC/ZrO₂-Nanokomposite können folglich ein geeignetes Material für keramische Schutzschichten sein, um EBCs entsprechend vor korrosiven oder oxidativen Umgebungen zu schützen.

In diesem Abschnitt wird exemplarisch eine keramische SiOC/ZrO₂-Schicht über die drucklose PDC-Route hergestellt, bei der eine präkeramische Polymerschicht direkt in eine keramische Schicht pyrolysiert wird. Verschiedene präkeramische Polymere (Polysilazane, Polysilsesquioxane und Polycarbosilane) wurden bereits als keramische Schichten auf metallische Substrate [6, 23-25, 286] und auf kohlenstofffaserverstärkten Materialien, wie z.B. Siliciumcarbid [54], mit der Funktion einer EBC abgeleitet. Die flüssigen oder löslichen präkeramischen Polymere können relativ einfach mittels üblicher Polymerbeschichtungsverfahren auf Substrate aufgebracht werden [18, 24, 25]. Ansonsten benötigen keramische Schichten gewöhnlich komplexe und hochwertige Abscheidungstechniken, die zwar kommerziell etablierte, jedoch sehr kostenintensive Plasma- oder Hochvakuum-basierte Technologien wie Plasma-Sprühen, CVD- oder PVD-Prozesse darstellen [12-15].

Die größte Schwierigkeit zur Herstellung Polymer-abgeleiteter keramischer Schichten ist die Schrumpfung während der Pyrolyse. Durch sie entstehen innere Spannungen in der Schicht, die zur Rissbildung und sogar zur Ablösung vom Substrat führen können [6, 24]. Als Folge existiert eine kritische Schichtdicke, bis zu der die Polymer-abgeleiteten Schichten rissfrei hergestellt werden können. Wird die kritische Schichtdicke überschritten, bilden sich Risse [6]. Im Fall einer Polysilazan-basierten Schicht beträgt die kritische Schichtdicke nur etwa einen Mikrometer [25], während sie sich für eine Polysiloxan-basierten Schicht bis zu 10 μm erstrecken kann [53]. Kompositschichten besitzen eine kritische Schichtdicke bis zu 20 μm . Durch Zugabe von aktiven oder passiven Füllstoffen wird die Schrumpfung während der Pyrolyse verringert [24, 286]. Während aktive Füller (z.B. Nb, Ti, TiSi_2) mit der Matrix oder den Zersetzungsgasen reagieren, liegen passive Füller (z.B. SiC, BN, ZrO_2 , Al_2O_3) inert vor [19]. Dickere keramische Schichten können für die Materialklasse der PDC nur durch wiederholende Beschichtung und Pyrolyse realisiert werden [6, 287].

5.4.1. Keramische SiOC-Schichten

Zur Herstellung ternärer keramischer SiOC-Schichten wird eine Beschichtungslösung präpariert, indem das Belsil® PMS MK-Pulver (50 Vol%) in dem Lösungsmittel Acetylaceton (50 Vol%) gelöst wird. Aufgrund des hohen Siedepunkts des Acetylacetons (140°C) wird ein zu schnelles Verdampfen des Lösungsmittels während der Beschichtung vermieden. Zudem wird der Lösung 1 wt% Zirkonium(IV) acetylacetonat ($\text{Zr}(\text{acac})_2$) als Vernetzer zugegeben [241]. Die Polymerlösung wird mittels Tauch- oder Rotationsbeschichtung (bzw. Dip- oder Spin-Coating) auf Silicium-Wafer aufgebracht. Als geeignete Beschichtungsmethode zur Herstellung dünner Schichten erweist sich die Rotationsbeschichtung. Bei der Tauchbeschichtung entstehen hingegen Schichten mit Dicken deutlich oberhalb der kritischen Schichtdicke, die während der Pyrolyse zerbrechen. Die folgenden Ergebnisse beziehen sich daher im Wesentlichen auf Schichten, die per Spin-Coating aufgebracht wurden.

Nach dem Aufbringen einer bestimmten Lösungsmenge mittig auf das Substrat wird dieses rotiert, um die Lösung durch die Zentrifugalkraft nach außen zu treiben. Die Lösung wird gleichmäßig auf dem Substrat verteilt, wobei überschüssige Lösung vom Substrat geschleudert wird [288, 289]. Die Rotationsgeschwindigkeit wird von 1000 bis 4000 U min^{-1} variiert. Als Substrate werden einkristalline Silicium-Wafer mit quadratischer Grundfläche (10·10 oder 20·20 mm^2) verwendet. Zum einen stimmt der thermische Ausdehnungskoeffizient von einkristallinem Silicium ($3,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [272]) mit dem des ternären SiOC relativ gut überein. Zum anderen können Silicium-Wafer gebrochen werden, um relativ einfach Querschliffe für Schichtdickenmessungen mittels REM präparieren zu können. Vor der Beschichtung wird die Substratoberfläche der Silicium-Wafer mit dem Plasma eines Sauerstoff-Tetrafluormethan-Gemischs geätzt, um die Haftung der polymeren Schichten zu verbessern.

Nach der Beschichtung werden die polymeren Schichten getrocknet und anschließend an Luft bei 250°C thermisch vernetzt. Hier zeigt sich die Schwierigkeit, eine rissfreie keramische Schicht für die Materialklasse der PDCs herzustellen, da eine reine PMS-Schicht bereits während der thermischen Vernetzung in zahlreiche Einzelstücke zerbricht. Erst die Zugabe von $\text{Zr}(\text{acac})_2$ lässt die polymere Schicht intakt und relativ planar vernetzen [63], wie die uncharakteristische Struktur der Schicht in REM-Untersuchungen zeigt (Abbildung 5.57a). Die Schichtdicke des vernetzten PMS (3000 U min^{-1}) beträgt etwa $6 - 8 \mu\text{m}$, das in Argonatmosphäre bei 800°C in eine keramische Schicht durch Pyrolyse überführt wird. Die Pyrolysetemperatur und die Heizrate von $75 \text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ sind im unteren Bereich üblicher Pyrolyseparameter, um Risse oder Defekte durch eine zu rasche Schrumpfung der polymeren Schicht sowie durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten zwischen der polymeren oder keramischen Schicht mit dem Silicium-Wafer zu vermeiden. Zumindest ist bei 800°C die Polymer-Keramik-Umwandlung für PMS-basiertes SiOC abgeschlossen [39]. Zudem wurden andere Polymer-abgeleitete keramische Schichten ebenfalls bei dieser Temperatur pyrolysiert [6, 55].

Eine keramische SiOC-Schicht lässt sich jedoch nicht herstellen. Die PMS-Schicht zerbricht während der Pyrolyse trotz Vernetzer in zahlreiche Einzelstücke und gleicht einem Schollenfeld (Abbildung 5.57b). Die kritische Schichtdicke beträgt offensichtlich nur wenige Mikrometer. Dieser Sachverhalt verdeutlicht die Schwierigkeit, eine keramische Schicht mit der Materialklasse der PDC abzuleiten.

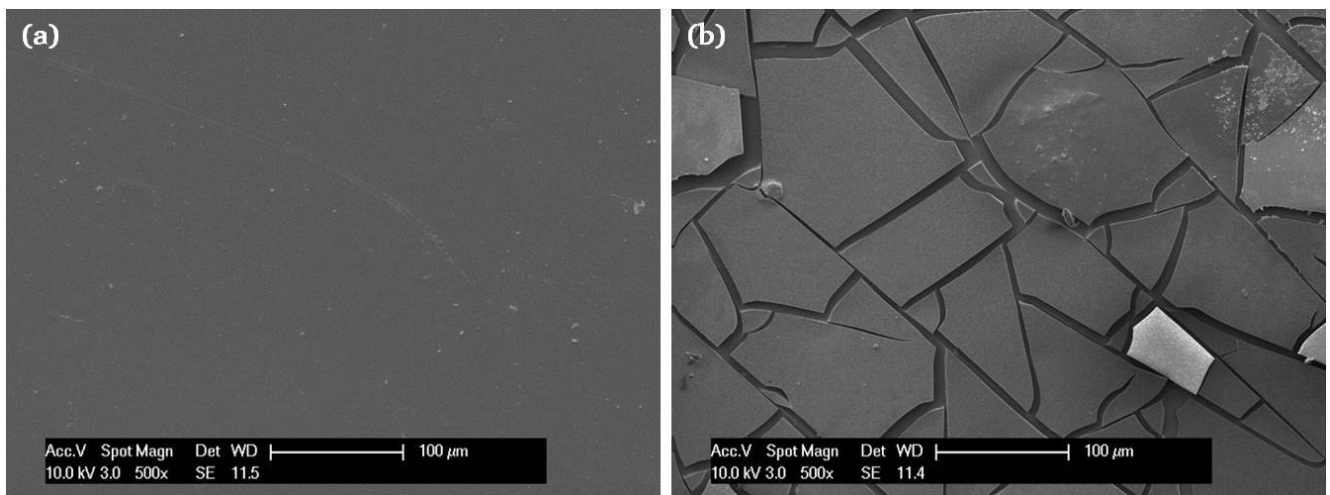


Abbildung 5.57: (a) REM-Aufnahme einer vernetzten PMS-Schicht, deren Lösung mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 3000 U min^{-1} aufgebracht wurde. (b) Während der Pyrolyse zerbricht die Schicht in zahlreiche keramische SiOC-Einzelstücke.

5.4.2. Keramische SiOC/ZrO₂-Schichten

Aus den modifizierten SiZrOC-Einstufen-Precursoren werden keine stabilen Polymerlösungen erhalten, die einen stabilen Beschichtungsprozess ermöglichen. Der Vernetzungsgrad der synthetisierten SiZrOC-Precursoren scheint zu hoch zu sein, um die Precursoren in gängigen Lösungsmitteln zu lösen. In einer Mischung aus Acetylaceton (50 Vol%) und Benzylalkohol (50 Vol%) lösen sich die Precursoren zwar kurzzeitig auf, gelieren aber bereits nach wenigen Minuten (ca. 10 min) wieder. Selbst wenn stabile polymer-basierte Lösungen der SiZrOC-Precursoren präpariert werden könnten, bleibt es fraglich, ob ausgehend von diesen Lösungen keramische SiOC/ZrO₂-Schichten *in-situ* ohne Risse abgeleitet werden könnten, da die Pyrolyse warmgepresster SiZrOC-Grünkörper von einer Volumenschrumpfung um die 50 Vol% begleitet wird [39]. Alternativ wird daher nanokristallines ZrO₂-Pulver als passiver Füllstoff den PMS-basierten Lösungen zugegeben, um die Schrumpfung signifikant zu verringern. Eine Zugabe von 30 Vol% ZrO₂-Nanopulver in Bezug auf PMS reduziert die Volumen-abnahme eines frei schrumpfenden Grünkörpers bei der Umwandlung in einen SiOC/ZrO₂-Komposit auf 28 % [39]. Das nanokristalline ZrO₂-Pulver besitzt nach Herstellerangaben (Sigma-Aldrich [94]) eine Partikelgröße unterhalb von 100 nm. Laut Rietveld-Verfeinerung besteht es hauptsächlich aus monoklinem ZrO₂ (63%) und aus einem tetragonalen Anteil (37%) (Abbildung 5.58).

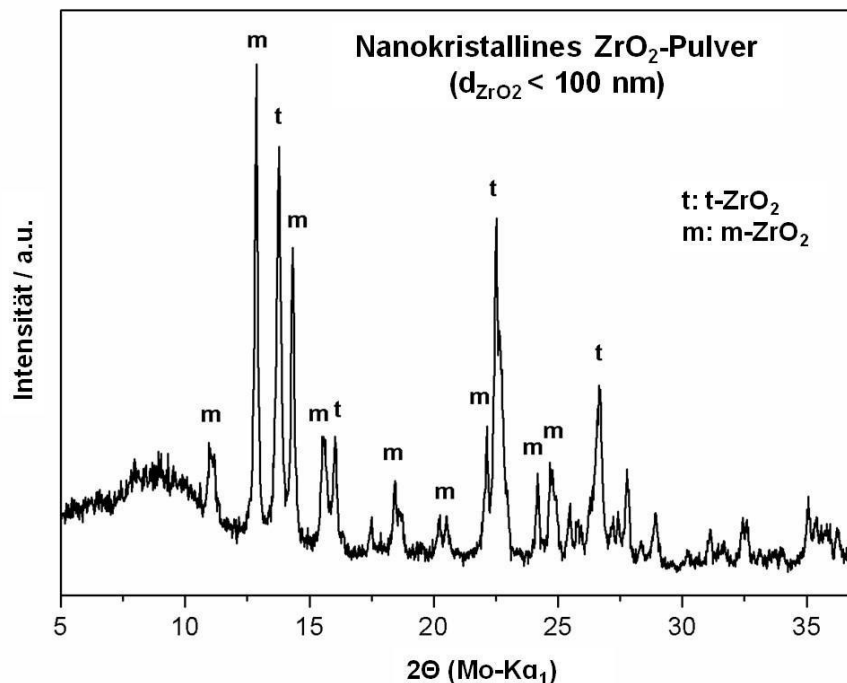


Abbildung 5.58: Nanokristallines ZrO₂-Pulver.

Der Gehalt des nanokristallinen ZrO_2 -Pulvers in den PMS/ ZrO_2 -Mischungen wird mit 20, 30 und 40 Vol% in Bezug auf das PMS gewählt (Tabelle 5.27). Ein ZrO_2 -Gehalt von 20 Vol% erweist sich als zu gering, um der Schrumpfung effektiv entgegenzuwirken. Es bilden sich Risse. Andererseits nimmt mit steigendem ZrO_2 -Gehalt die Schwierigkeit zu, die ZrO_2 -Partikel relativ homogen in der Lösung zu dispergieren und auch größere Agglomerationen zu verhindern. Bei 40 Vol% ZrO_2 -Gehalt kann eine Sedimentation der ZrO_2 -Partikel nicht mehr verhindert werden. Mit steigendem Füllstoffgehalt nehmen größerer ZrO_2 -Agglomerate auf den Substratoberflächen zu, die teils bereits mit bloßem Auge als weiße Punkte wahrgenommen werden können. Eine inhomogene Verteilung des Füllstoffs schränkt oftmals die Anwendung von Kompositschichten ein [6].

Als Kompromiss zwischen den konträren Zielen, den Gehalt der ZrO_2 -Partikel möglichst gering zu halten, um die Partikel homogen in der Lösung zu dispergieren, und andererseits den Gehalt der ZrO_2 -Partikel möglichst hoch zu setzen, um Risse in der Schicht während der Pyrolyse zu verhindern, erweist sich der 30 Vol% ZrO_2 -Gehalt in Bezug auf PMS. Im Folgenden werden daher hauptsächlich Ergebnisse von Schichten mit diesem Füllstoffgehalt vorgestellt. Vor dem Beschichten mittels Spin-Coating werden die Lösungen mit einer Ultraschallspitze homogenisiert. Die Beschichtung der ZrO_2 -Pulver angereicherten Lösungen erfolgt gleichsam wie für die rein PMS-basierte Lösung. Anschließend werden die polymeren Schichten getrocknet und an Luft bei 250°C thermisch vernetzt. Im Gegensatz zur PMS-Schicht zeigen die PMS/ ZrO_2 -Kompositschichten aufgrund der ZrO_2 -Agglomerate eine gewisse Rauigkeit (Abbildung 5.59). Die Schichtdicke variiert etwa von 4 bis $6\ \mu\text{m}$ ($4000\ \text{U min}^{-1}$). Vereinzelt beträgt die Dicke 10 - $15\ \mu\text{m}$, die deutlich über das sonstige Schichtenniveau herausragt und auf größere, annähernd sphärische ZrO_2 -Agglomerate zurückgeführt wird (Abbildung 5.59).

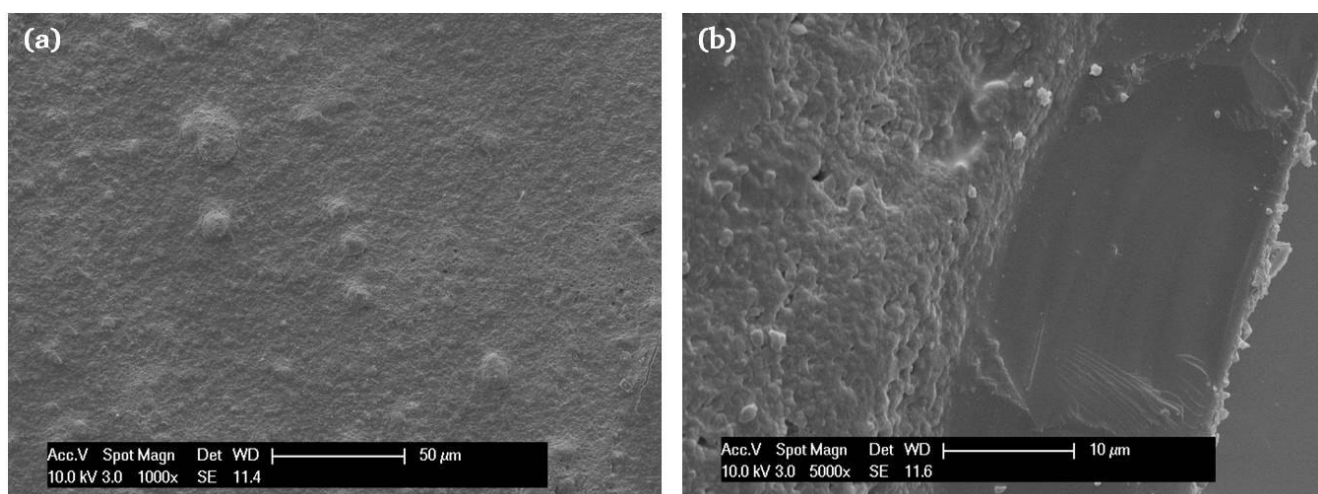


Abbildung 5.59: REM-Aufnahmen einer vernetzten polymeren 30ZrO₂/PMS-Schicht mit 30 Vol% ZrO_2 -Gehalt. Die Lösung wurde mit $4000\ \text{U min}^{-1}$ aufgebracht. Die Aufnahmen zeigen (a) die Oberfläche der Schicht und (b) die Schichtdicke.

Nach der Vernetzung wird die polymere Schichtdicke mit 30 Vol% ZrO₂-Gehalt in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit mit einem Profilometer und anhand von REM-Untersuchungen an Bruchflächen der Silicium-Wafer bestimmt. Bei 1000 U min⁻¹ ist die Beschichtung der Substratoberfläche teils noch unvollständig und die polymere Schichtdicke beträgt etwa 15 µm. Ab 2000 U min⁻¹ lässt sich die Substratoberfläche vollständig beschichten, wenngleich sich noch Fließkonturen abzeichnen. Mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit wird die Beschichtung gleichmäßiger, zugleich verringert sich die polymere Schichtdicke. Bei 4000 U min⁻¹ beträgt sie noch etwa 4-6 µm (Abbildung 5.60). Die Abnahme der Schichtdicke mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit steht in Übereinstimmung mit der Spin-Coating Theorie (Gleichung 5.50) [288, 289]. An den Substraträndern zeigt sich eine leicht erhöhte Schichtdicke H, da sich dort die Lösung während der Rotation staut.

$$H \sim \omega^{-1/2} \quad (5.50)$$

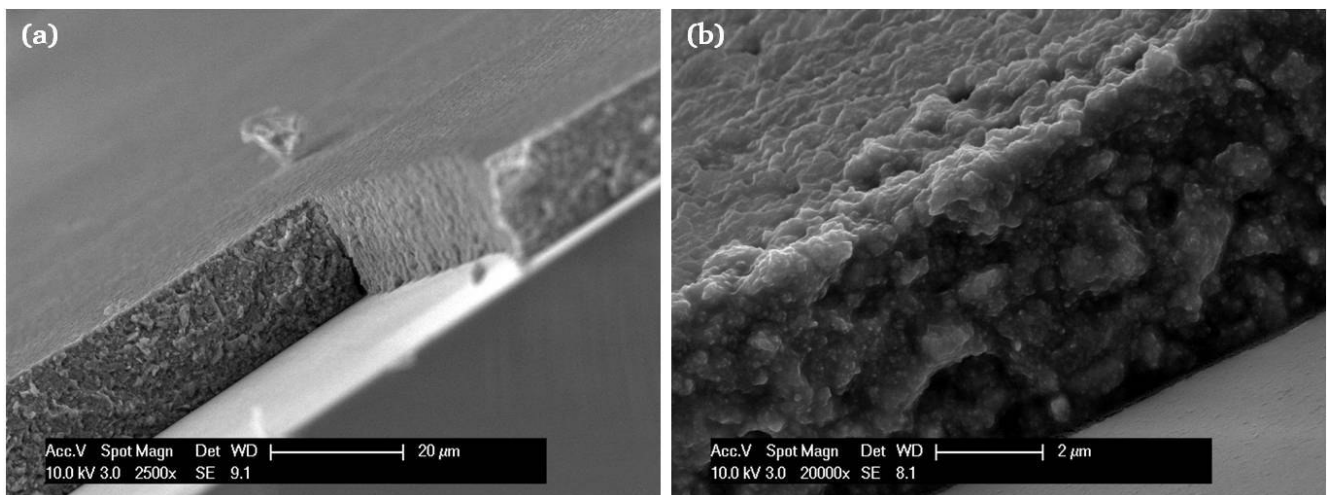


Abbildung 5.60: REM-Aufnahmen einer keramischen SiOC/ZrO₂-Kompositschicht (30 Vol% ZrO₂-Gehalt) zeigen die Abnahme der Schichtdicke mit zunehmender Spin-Coating Rotationsgeschwindigkeit (a) von 2000 U min⁻¹ (b) auf 4000 U min⁻¹.

Die Pyrolysebedingungen (Ar, 800°C) für die vernetzten PMS/ZrO₂-Schichten sind mit denen der PMS-Schicht identisch. Basierend auf den Mischungen in Tabelle 5.27 werden die keramischen Ausbeuten der SiOC/ZrO₂-Komposite mit Hilfe der keramischen Ausbeute des PMS MK ($Y_{SiOC} = 86 \%$) abgeschätzt [39]. Das nanokristalline ZrO₂-Pulver dagegen unterliegt als passiver Füllstoff Massenerhaltung ($Y_{ZrO_2} = 100 \%$), so dass sich die keramische Ausbeute der SiOC/ZrO₂-Komposite nach Gleichung 5.51 ergibt (Tabelle 5.27).

$$Y_{SiOC/ZrO_2} = wt\%_{SiOC} \cdot Y_{SiOC} + wt\%_{ZrO_2} \cdot Y_{ZrO_2} \quad (5.51)$$

Mit Hilfe der keramischen Ausbeuten wird die Zusammensetzung der SiOC/ZrO₂-Kompositschichten abgeschätzt (Tabelle 5.27). Die Dichten des ternären SiOC (2,31 g cm⁻³) und des nanokristallinen ZrO₂-Pulvers (5,89 g cm⁻³ [94]) lassen darüber hinaus die Zusammensetzung in Volumenanteilen

angeben. Aufgrund der Zugabe des nanokristallinen Pulvers ist der ZrO_2 -Gehalt der SiOC/ZrO_2 -Komposite deutlich größer als für die SiZrOC -Precursor-abgeleiteten keramischen SiOC/ZrO_2 -Nanokomposite (SiZrOC1 : 7,4 Vol%, SiZrOC2 : 18,7 Vol%, Tabelle 5.13). Oberhalb von 1400°C verbessert ein höherer ZrO_2 -Gehalt aufgrund verstärkter Zirkonbildung die Beständigkeit gegen thermische Zersetzung [39].

Tabelle 5.27: Die PMS/ ZrO_2 -Mischungen und die daraus berechneten resultierenden Phasenzusammensetzungen der keramischen SiOC/ZrO_2 -Komposite in Gewichts- und Volumenanteilen. Bei der Berechnung wird die keramische Ausbeute des PMS von 86 % zu Grunde gelegt, während das nanokristalline ZrO_2 -Pulver einen inerten Füllstoff darstellt.

Precursor	ZrO_2 / Vol%	PMS / wt%	ZrO_2 / wt%	$Y_{\text{SiOC}/\text{ZrO}_2}$ / %	SiOC / wt%	ZrO_2 / wt%	SiOC / Vol%	ZrO_2 / Vol%
20ZrO2PMS	20	44,3	55,7	93,8	40,6	59,4	63,6	36,4
30ZrO2PMS	30	31,7	68,3	95,6	28,5	71,5	50,4	49,6
40ZrO2PMS	40	23,0	77,0	96,7	20,4	79,6	39,6	60,4

Während der Polymer-Keramik-Umwandlung nimmt die Schichtdicke ab. Beispielsweise schrumpft die mit 4000 U min^{-1} aufgebrachte PMS/ ZrO_2 -Schicht von 4 - 6 μm auf 3 – 5 μm , so dass die Schrumpfung etwa 30 – 35 % beträgt. Die Volumenschrumpfung eines frei schrumpfenden 30ZrO2PMS-Grünkörpers liegt mit 28 % in der gleichen Größenordnung [39]. Eine Schrumpfung in horizontaler Ebene kann hingegen nur stattfinden, wenn sich die Schicht vom Substrat löst und somit zwangsläufig zu einer Beschädigung der Schicht führt. Um eine kompakte Polymer-abgeleitete keramische Schicht riss- und defektfrei per Pyrolyse herzustellen, scheint die gesamte Volumenschrumpfung über die Schichtdickenabnahme erfolgen zu müssen bzw. die Schicht nur in vertikaler Richtung schrumpfen zu dürfen. Dies führt auf die kritische Schichtdicke zurück, die für den mit 30 Vol% angereicherten SiOC/ZrO_2 -Komposit näherungsweise 10 μm beträgt. Bei Unterschreiten der kritischen Schichtdicke können die SiOC/ZrO_2 -Kompositschicht nahezu intakt, d.h. frei von Makrorissen hergestellt werden (Abbildung 5.61a). Mikrorisse hingegen können nicht vermieden werden. Sie werden auf lokale Spannungsüberhöhungen während der Pyrolyse zurückgeführt (Abbildung 5.61b). Zudem können unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten der Schicht und des Substrats zur Schädigung der Schicht führen [53]. In Bereichen ohne makroskopische Beschädigungen besitzen die Kompositschichten eine ordentliche Haftung zum Substrat, wenngleich diese Eigenschaft nicht explizit untersucht wird. Bei Vorliegen von Rissen haben die keramischen Schichten hingegen eine geringe Haftung und platzen bei leichter mechanischer Belastung ab.

Die ZrO_2 -Partikel scheinen aufgrund eines fehlenden Phasenkontrasts im BSE-Modus relativ gleichmäßig verteilt zu sein (Abbildung 5.61d). Durch die ZrO_2 -Agglomerate besitzen die Kompositschichten eine gewisse Oberflächenrauigkeit (Abbildung 5.61c). Problematisch sind größere Agglomerate, um die herum ringförmige Risse entstehen, von denen ausgehend weitere feine Risse radial in die Schicht verlaufen (Abbildung 5.61e,f). Die bevorzugte Rissbildung an größeren

Agglomeraten wird ihrer mangelnden Einbettung in die Schicht zugeschrieben, da die ZrO_2 -Agglomerate zum Teil deutlich über das SiOC-basierte Schichtniveau herausragen. Risse entstehen zudem bevorzugt an den Substraträndern, wo sich die Lösungen während der Rotation stauen. Erhöhte Rotationsgeschwindigkeit reduziert allerdings auch dort die Schichtdicke, so dass Risse in diesem Bereich vermieden werden können.

Die SiOC/ ZrO_2 -Nanokomposite besitzen ein hohes Potenzial als Material für keramische Schutzschichten. Durch Zugabe nanokristallinen ZrO_2 -Pulvers als passiver Füllstoff können auch nahezu rissfreie Schichten abgeleitet werden. Allerdings scheint mit dem Spin-Coating aufgrund der Schwierigkeit bezüglich Inhomogenitäten der ZrO_2 -Agglomerationen noch nicht der ideale Herstellungsprozess gefunden zu sein. Wünschenswert ist, auf die Zugabe eines passiven Füllstoffs verzichten und stattdessen die synthetisierten SiZrOC-Precursoren verwenden zu können, die eine homogene und feine Verteilung der ZrO_2 -Nanopartikel versprechen. Es gilt daher, die Prozessierung des Spin-Coatings zu verbessern oder sich andere alternative Verfahren zur Herstellung der SiOC/ ZrO_2 -Schichten zu überlegen, z.B. das Sprühverfahren [287].

Zusammenfassung

Als Anwendungen keramischer Polymer-abgeleiteter Keramiken kommen eher Produkte mit einfachen Geometrien (z.B. Faser, Schicht) in Betracht. Im letzten Abschnitt der Arbeit werden SiOC/ ZrO_2 -Kompositschichten aus PMS-basierten Lösungen hergestellt, denen nanokristallines ZrO_2 -Pulver als Füllstoff zur Verringerung der Schrumpfung zugegeben wird. Aus den SiZrCO-Precursoren können bisher keine Schichten abgeleitet werden. Als geeigneter Füllstoffgehalt erweist sich 30 Vol% ZrO_2 -Pulver mit Bezug auf PMS. Zum einen kann dadurch eine rissfreie Schicht abgeleitet werden, zum anderen führen höhere Füllgehalte zu steigenden Inhomogenitäten in Form von Agglomerationen. Darüber hinaus muss als weiteres Kriterium zur Erzeugung einer intakten Schicht die kritische Schichtdicke unterschritten werden, die für die SiOC/ ZrO_2 -Komposite etwa 10 μm beträgt. Um möglichst geringe Schichtdicken im einstelligen Mikrometerbereich zu erzielen, werden die PMS-basierten Lösungen mittels Spin-Coating aufgebracht. Mit steigender Rotationsgeschwindigkeit nimmt die Schichtdicke ab, während die Gleichmäßigkeit der Beschichtung zulegt. Die Schichtdicke einer nahezu intakten keramischen SiOC/ ZrO_2 -Schicht beträgt etwa 3 – 5 μm . Vereinzelt Mikrorisse lassen sich jedoch nicht vermeiden. Ebenso stellen ZrO_2 -Agglomerate und die Substratränder kritische Stellen für eine Rissbildung dar. Daher gilt es das Spin-Coating Verfahren zu optimieren oder eine Beschichtungstechnik zu finden, mit der die SiOC/ ZrO_2 -Kompositschichten auch aus den SiZrCO-Precursoren abgeleitet werden können.

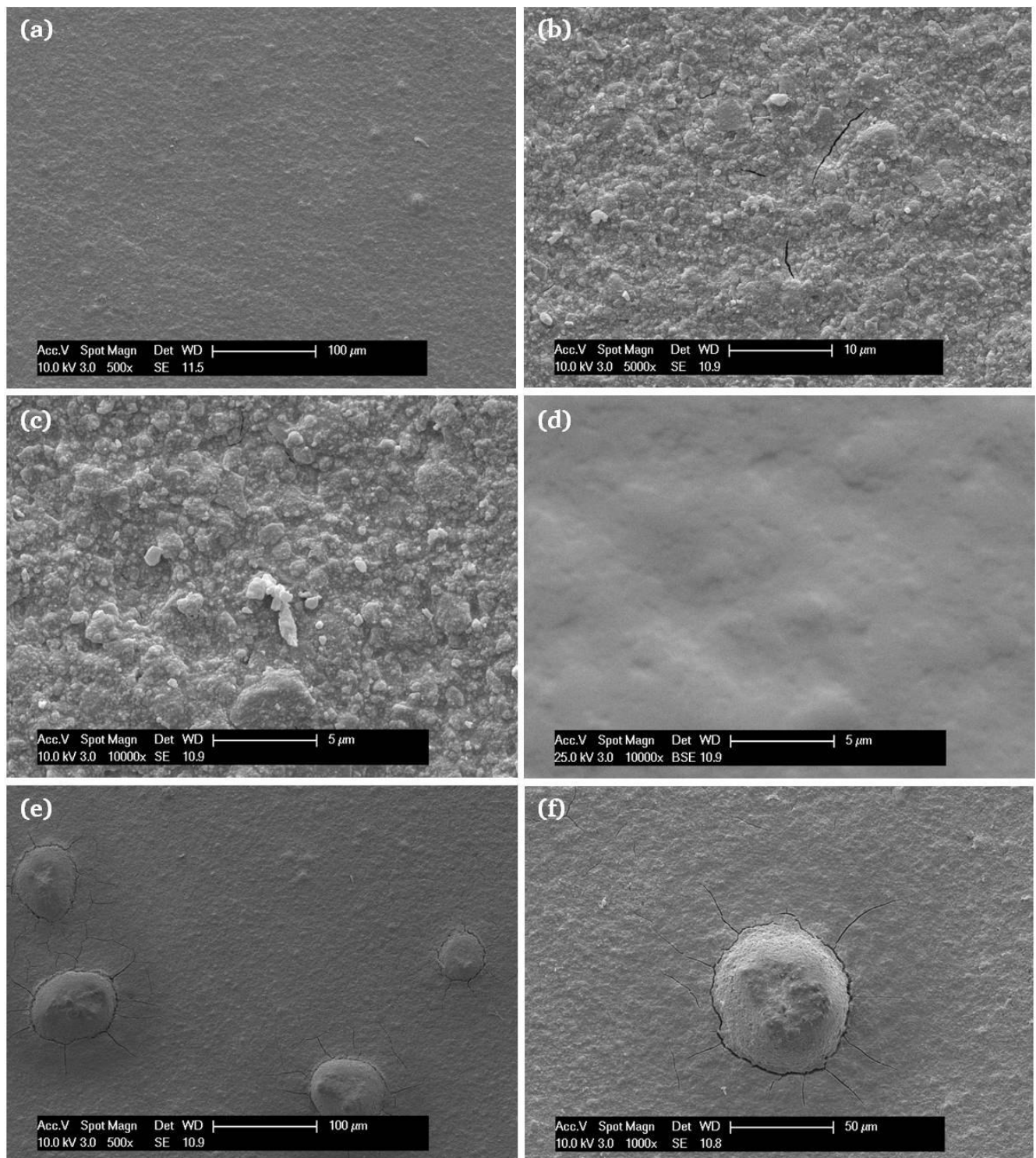


Abbildung 5.61: REM-Untersuchungen einer keramischen SiOC/ZrO₂-Kompositschicht, die auf der Lösung mit 30 Vol% ZrO₂-Gehalt basiert. Die Lösung wurde mittels Spin-Coating (4000 U min⁻¹) aufgebracht. (a) Die SiOC/ZrO₂-Schicht ist frei von Makrorissen oder -defekten, (b) Mikrorisse lassen sich jedoch nicht völlig vermeiden. (c) Die Schicht zeigt durch die ZrO₂-Agglomerate eine gewisse Rauigkeit. (d) Aufgrund des unwesentlichen Phasenkontrasts im BSE-Modus wird abgesehen von den Agglomerationen eine relativ homogene Verteilung der ZrO₂-Partikel angenommen. (e,f) ZrO₂-Agglomerate sind bevorzugte Stellen für eine Rissbildung. Von ihnen ausgehend verlaufen feine Mikrorisse radial in die Schicht.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden Polymer-abgeleitete keramische SiCN/ZrO₂- und SiOC/ZrO₂-Nanokomposite, ausgehend von geeigneten Einkomponenten-Precursoren hergestellt. Hierzu werden kommerziell erhältliche Silicium-basierte Polymere (Polysilazan HTT1800 oder Belsil® PMS MK) mit Zirconium *n*-propoxid chemisch modifiziert. SiZrCNO-Grünkörper werden drucklos zu monolithischen SiCN/ZrO₂-Nanokompositen pyrolysiert. Die SiZrOC-Precursoren hingegen werden erst zu keramischen Pulvern pyrolysiert, die nachfolgend zu SiOC/ZrO₂-Nanokompositen heißgepresst werden. Auf diese Weise verdichtete Monolithe sind rissfrei und zeigen vernachlässigbare Porosität. Die keramischen SiCN/ZrO₂- und SiOC/ZrO₂-Nanokomposite werden umfassend hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Mikrostruktur mittels verschiedener Analysemethoden (Elementaranalyse, XRD, Raman, REM, TEM) untersucht. Zudem wird ihr Materialverhalten im Vergleich zu den unmodifizierten ternären Systemen (SiOC oder SiCN) unter den in Abbildung 6.1 aufgeführten Eigenschaften analysiert und diskutiert.

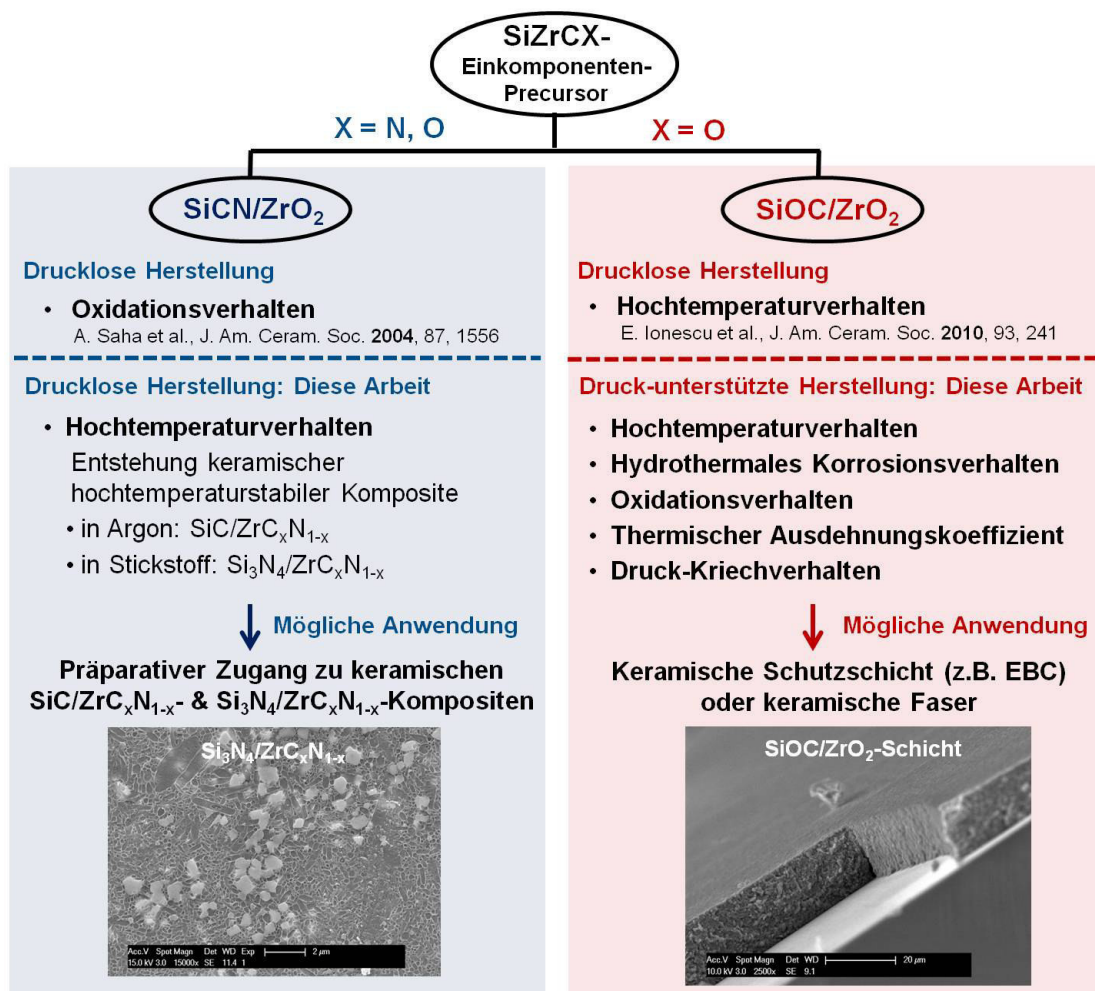


Abbildung 6.1: Untersuchte Eigenschaften Polymer-abgeleiteter keramischer SiCN/ZrO₂- und SiOC/ZrO₂-Nanokomposite an drucklos oder druck-unterstützt hergestellten Proben. Erste Ergebnisse existierten bereits zu Beginn (oberhalb der gestrichelten Linie). Die Untersuchungen unterhalb der gestrichelten Linie werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt. Zudem werden mögliche Anwendungen der Komposite aufgezeigt.

Die SiZrCNO-Keramiken, aus denen die SiCN/ZrO₂-Nanokomposite abgeleitet werden, sind bis 1100°C amorph und können als nahezu einphasig betrachtet werden. Bei 1300°C kristallisieren sphärische tetragonale ZrO₂-Nanopartikel in der amorphen SiCN-Matrix homogen verteilt aus, die etwa 20 nm groß sind. Zudem beginnt die SiCN-Matrix zu amorphem Si₃N₄ und amorphem β-SiC neben dem freien Kohlenstoff zu entmischen. Aufgrund der ZrO₂-Modifizierung nimmt der Kohlenstoffgehalt ab, während der Anteil des segregierten Kohlenstoffs zunimmt.

Bei 1400°C erreichen die SiCN/ZrO₂-Nanokomposite die Grenze ihrer thermischen Stabilität. Zugleich setzt Kristallisation der SiCN-Matrix ein. Bei 1600°C wandeln die Komposite in starker Abhängigkeit der Atmosphäre zu Si₃N₄/ZrC_xN_{1-x}-Kompositen (Stickstoffatmosphäre) oder zu SiC/ZrC_xN_{1-x}-Kompositen (Argonatmosphäre) um. Die Umwandlung wird durch die Atmosphäre gesteuert und ist daher thermodynamisch kontrolliert. Mit den SiCN/ZrO₂-Nanokompositen steht ein alternativer präparativer Zugang zu diesen hochtemperaturstabilen Kompositen zur Verfügung.

Das Si₃N₄/ZrC_xN_{1-x}-Kompositpulver wird unter Zugabe von Sinteradditiven zu einem relativ dichten keramischen Monolith heißgepresst, dem ein feinkörniges Si₃N₄-basiertes Gefüge zu Grunde liegt, in das annähernd sphärische ZrC_xN_{1-x}-Partikel und eine geringe Menge β-SiC eingebettet sind. Der Komposit besitzt daher für Si₃N₄-basierte Keramiken eine vergleichsweise hohe Härte (18,9 GPa, HV10) und eine Eindruck-Risszähigkeit von 6,3 MPa \sqrt{m} (HV10). Das feinkörnige Gefüge wird auf die alleinige Präsenz von β-Si₃N₄ im Kompositpulver zurückgeführt. Elektrische Leitfähigkeit zeigt der Si₃N₄/ZrC_xN_{1-x}-Komposit nicht. Der Anteil des sehr gut leitfähigen ZrC_xN_{1-x} ist für ein Perkulationsnetzwerk zu gering.

Die synthetisierten SiC/ZrC_xN_{1-x}-Pulver werden mit Hilfe des Nebenprodukts ZrSi₂ druck-assistiert verdichtet, da sie unter Heißpressbedingungen flüssig wird. Die Verdichtung ist jedoch gering, was sich in einer hohen Porosität der Komposite widerspiegelt, die aus miteinander verknüpften Kristallen bestehen. Dennoch zeigen die SiC/ZrC_xN_{1-x}-Komposite eine gute elektrische Leitfähigkeit.

Das heißgepresste ternäre SiOC und die heißgepressten SiOC/ZrO₂-Nanokomposite können auf nanoskaliger Ebene als phasenseparierte Systeme betrachtet werden. Sie bestehen aus einer amorphen Silica-reichen Matrix, in die SiC-Nanopartikel, segregierter Kohlenstoff und im Fall der Modifizierung sphärische nanokristalline ZrO₂-Partikel homogen verteilt eingebettet sind. Die Größe der ZrO₂-Ausscheidungen variiert zwischen 20 – 40 nm. Als Folge der Modifizierung nimmt der freie Kohlenstoffgehalt deutlich ab.

In Argonatmosphäre können die SiOC/ZrO₂-Nanokomposite bis etwa 1500°C als stabil in Bezug auf thermische Zersetzung betrachtet werden, während das ternäre SiOC nur bis 1400°C thermisch stabil ist. Bei 1600°C zersetzen sich die Komposite, deren Temperaturstabilität im Vergleich zum ternären SiOC allerdings deutlich verbessert ist. In oberflächennahen Bereichen reagieren die ZrO₂-Nanopartikel mit amorphem Silica zu Zirkon, wodurch Silica einer carbothermischen Zersetzung entzogen wird. Im

Materialinneren hingegen bleibt die Zirkonbildung selbst bei 1600°C durch die diffusionshemmende Wirkung des freien Kohlenstoffs aus. Dort kristallisiert Cristobalit ab 1500°C.

Aufgrund der hohen thermischen Stabilität der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite werden ihre Materialeigenschaften genauer untersucht. Die Komposite lassen sich druck-assistiert kompakt verdichten, so dass Eigenschaften ohne störenden Einfluss von Porosität bestimmt werden können. Das Verhalten der Komposite wurde in aggressiven Umgebungen, d.h. unter hydrothermalen Bedingungen bei moderaten Temperaturen (bis 250°C) und unter oxidativen Heißgasbedingungen (bis 1500°C) analysiert. Darüber hinaus wurden thermomechanische Eigenschaften (CTE, Kriechverhalten) untersucht.

Das ternäre SiOC und der SiOC/ZrO₂-Nanokomposit zeigen unter hydrothermalen Bedingungen aktive Korrosion mit linearen Geschwindigkeitskonstanten, die der Freisetzung von Silicium in die wässrigen Lösungen zugeschrieben wird. Die Korrosionsrate des ternären SiOC ist der von Silica vergleichbar. Der SiOC/ZrO₂-Nanokomposit dagegen zeigt eine deutlich höhere Korrosionsresistenz, die in Näherung der von Siliciumnitrid oder Siliciumcarbid entspricht. Die Verbesserung der hydrothermalen Korrosionsresistenz durch die ZrO₂-Modifizierung wird einem einzigartigen synergistischen Effekt zugeschrieben: Zum einen ist ZrO₂ unter den Versuchsbedingungen nahezu unlöslich in Wasser. Zum anderen schützt die SiOC-Matrix die tetragonalen ZrO₂-Partikel vor der korrosionsinduzierten t-ZrO₂ → m-ZrO₂ Phasenumwandlung, die aufgrund kritischer Volumenzunahme zu Rissen führen kann. Durch die Einbettung in die starre SiOC-Matrix wird ein hydrothormaler Angriff und somit die Phasenumwandlung der ZrO₂-Nanopartikel nahezu vollständig unterdrückt.

Die ternäre SiOC-Keramik und die SiOC/ZrO₂-Nanokomposite zeigen in oxidativer Atmosphäre bis einschließlich 1400°C ein parabolisches Oxidationsverhalten, das aufgrund der Bildung einer Silica-Passivierungsschicht (amorphes Silica oder Cristobalit) typisch für Silicium-basierte Materialien ist. Die Oxidschicht erschwert das Eindringen molekularen Sauerstoffs und schützt das Materialinnere vor rascher Oxidation. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Oxidation deutet sich die Diffusion molekularen Sauerstoffs durch Silica an.

Unter oxidativen Bedingungen kristallisiert Cristobalit sehr stark an den Probenoberflächen. Im Fall der Komposite bildet sich dort zudem Zirkon, das als sehr gute Sauerstoff-Diffusionsbarriere bekannt ist. Allerdings erfolgt dessen Entstehung sehr träge. Experimentell zeigen die SiOC/ZrO₂-Nanokomposite leicht höhere parabolische Oxidationsraten als das ternäre SiOC. Ein Modell hingegen, bei dem die Oxidationsraten um die Zusammensetzung berichtigt werden, weist fast übereinstimmende Raten für das ternäre SiOC und die Komposite auf. Die Oxidationskinetik wird folglich von der Silicaschicht bestimmt, während der Einfluss des Zirkons unwesentlich bleibt. Bis 1400°C ist die Oxidationsresistenz der SiOC-basierten Keramiken der von Siliciumcarbid vergleichbar. Bei 1500°C sind die Keramiken in oxidativer Atmosphäre thermisch nicht mehr stabil.

Die starke Hemmung der Zirkonbildung in oxidativer Atmosphäre wird vor allem der ausgeprägten Cristobalit-Kristallisation zugeschrieben. Zum einen behindert Cristobalit gemeinsam mit dem Kohlenstoff deutlich die Diffusion. Zum anderen verlangsamt sich durch die Modifikationsänderung von amorphen Silica zu Cristobalit die Bildungskinetik. Nach der Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov-Gleichung wächst Zirkon diffusionskontrolliert in Form sphärischer Partikel.

Die Zugabe von Titan beschleunigt die Zirkonbildung der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite in oxidativer Atmosphäre deutlich. Vor allem die Keimbildungsphase scheint sich zu verkürzen, während ein Einfluss auf das Wachstum der ZrO₂-Nanopartikel unklar bleibt. Verschiedene Indizien legen den Einbau des Titans in das amorphe Silica oder in die tetragonalen ZrO₂-Ausscheidungen nahe. Die Oxidationsstabilität verbessert sich jedoch nicht. Der Zirkongehalt scheint für die Bildung einer kontinuierlich deckenden Schicht zu gering zu sein, um wesentlich Einfluss auf die Oxidationskinetik nehmen zu können. Der oxidierte Bereich besteht aus Cristobalit und Zirkon.

Die SiOC/ZrO₂-Nanokomposite werden hinsichtlich des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der Glasübergangstemperatur und des Hochtemperatur-Kriechverhaltens untersucht, die wichtige Parameter zur Auslegung thermisch beanspruchter Bauteile wie Schichten darstellen.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient des heißgepressten ternären SiOC beträgt $3,35 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und nimmt mit steigender ZrO₂-Modifikation zu. Der CTE der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite kann daher über den ZrO₂-Gehalt in einem gewissen Bereich variiert werden kann. Trotz der Phasenseparation (amorphes Silica, nanokristallines SiC und freier Kohlenstoff) lässt sich die Mischungsregel eines Verbundwerkstoffs nicht anwenden, um den CTE des ternären SiOC damit darzustellen. Wird jedoch SiOC als eine Phase betrachtet wird, kann der CTE der SiOC/ZrO₂-Nanokomposite mit der Mischungsregel beschrieben werden. Die Eigenschaften des ternären SiOC können daher nicht einfach als Summe der einzelnen Phasen betrachtet werden, sondern resultieren aus dessen spezieller nanoskaliger Struktur.

Die SiOC/ZrO₂-Nanokomposite können auch als Glaskeramiken betrachtet werden. In Druck-Kriechexperimenten im Bereich der Glasübergangstemperatur (z.B. SiZrOC1: 1245°C) wird viskoses Fließen als Kriechmechanismus identifiziert. Die Glasübergangstemperatur der Komposite ist aufgrund der ZrO₂-Modifizierung niedriger als für ternäres SiOC (T_g : 1380°C), so dass die Komposite eine geringere Viskosität bzw. höhere Kriechraten im Vergleich zum ternären SiOC zeigen.

Die Kriechrate wird im Wesentlichen von zwei Faktoren beeinflusst. Zum einen sind dies die in die amorphe SiOC-Matrix eingelagerten Phasen, von denen hauptsächlich segregierter Kohlenstoff aufgrund seiner sperrigen Struktur ein Kriechhindernis darstellt. Seine Gehaltsabnahme als Folge der ZrO₂-Modifizierung verursacht entscheidend höhere Kriechraten der Nanokomposite. Der andere Faktor ist die intrinsische Silica-Nanodomänenengröße, die durch die Modifizierung für den SiOC/ZrO₂-Komposit größer ausfällt als für das ternäre SiOC. Mit erweiterter Nanodomäne verlängert sich die mögliche Diffusionsstrecke innerhalb dieser. Bei Temperaturen oberhalb von 1200°C wird dadurch

eine stärkere Temperaturabhängigkeit des viskosen Fließens hervorgerufen. Folglich nehmen die Kriechraten der Nanokomposite mit steigender Temperatur stärker zu als die des ternären SiOC.

Polymer-abgeleitete Keramiken eignen sich zur Herstellung von Produkten mit einfachen Geometrien (z.B. Schicht, Faser). Nach jetzigem Stand lassen sich aber die SiZrCO-Precursoren noch nicht in keramische Schichten umwandeln. Exemplarisch werden daher alternativ keramische SiOC/ZrO₂-Kompositschichten aus PMS-basierten Lösungen unter Zugabe nanokristallinen ZrO₂-Pulvers abgeleitet, das als passiver Füllstoff die Schrumpfung während der Pyrolyse verringert. Zur Herstellung einer keramischen Schicht aus der Materialklasse der PDCs muss darüber hinaus die kritische Schichtdicke unterschritten werden, die für eine PMS/ZrO₂-Kompositschicht etwa 10 µm beträgt. Zur Erfüllung dieses Kriteriums werden die Substrate mit den PMS-basierten Lösungen mittels Spin-Coating beschichtet, wobei die Schichtdicke mit steigender Rotationsgeschwindigkeit abnimmt. Zugleich fällt die Beschichtung dann gleichmäßiger aus. Die Schichtdicke einer nahezu intakten keramischen SiOC/ZrO₂-Schicht beträgt etwa 3 – 5 µm. Vereinzelte Mikrorisse, ZrO₂-Agglomerate und erhöhte Schichtdicken an den Substraträndern lassen sich jedoch nicht vollständig vermeiden, die darüber hinaus bevorzugte Stellen für eine lokale Rissbildung sind.

Insgesamt zeigen die SiOC/ZrO₂-Nanokomposite eine gute hydrothermale Korrosionsresistenz in subkritischen Bedingungen sowie eine ausgeprägte Oxidations- und Hochtemperaturbeständigkeit bei Temperaturen bis 1400°C. Die Komposite besitzen daher hohes Potenzial als Material für keramische Schutzschichten in Funktion von „Environmental Barrier Coatings“, die vor korrosiven oder oxidativen Umgebungen schützen. Für eine Schichtanwendung kann von Vorteil sein, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient über den ZrO₂-Gehalt an den eines Substrats in einem gewissen Bereich angepasst werden kann. Allerdings liegt die Glasübergangstemperatur der Komposite unterhalb der Zersetzungstemperatur, so dass auch von dieser eine Anwendung unter Last verhindert werden kann. Die Herstellung rissfreier keramischer SiOC/ZrO₂-Nanokompositschichten mittels Pyrolyse ist mit ZrO₂-Nanopulver als Füllstoff möglich. Die auf diese Weise erzielten Schichtdicken betragen wenige Mikrometer. Höhere Schichtdicken sowie die Vermeidung von Mikrorissen oder kleiner Defekte erfordern allerdings eine Optimierung des Spin-Coating-Prozesses oder die Verwendung eines anderen Beschichtungsverfahrens. Wünschenswert ist ein Verfahren, mit dem aus den SiZrCO-Precursoren keramische SiOC/ZrO₂-Nanokompositschichten abgeleitet werden können.

7. Literaturverzeichnis

1. H. Salmang und H. Scholze, *Keramik*. Hrsg.: R. Telle, 7. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
2. www.keramverband.de/keramik/deutsch/fachinfo/anwendungen.htm am 4.12.2014. 2014.
3. www.ceramtec.de am 14.12.2014. 2014.
4. www.friatec.de am 14.12.2014. 2014.
5. www.rauschert.de am 14.12.2014. 2014.
6. M. Günthner, A. Schutz, U. Glatzel, K.S. Wang, R.K. Bordia, O. Greissl, W. Krenkel und G. Motz, *High performance environmental barrier coatings. Part I: Passive filler loaded SiCN system for steel*. J. Eur. Ceram. Soc., 2011. **31**(15): S. 3003-3010.
7. H.Z. Miao, S. Feng, Z.J. Peng, S.Z. Yang, C.Z. Liu und L.H. Qi, *Nanometer grain titanium carbonitride coatings with continuously graded interface onto silicon nitride cutting tools by pulsed high energy density plasma*. Mater. Sci. Eng. A, 2004. **384**(1-2): S. 202-208.
8. Z.J. Peng, H.Z. Maio, L.G. Qi, J.H. Gong, S. Yang und C.Z. Liu, *Study on the preparation of hard and wear-resistant titanium nitride films on silicon nitride ceramic cutting tools*. Rare Met. Mater. Eng., 2004. **33**(5): S. 507-511.
9. K. Bobzin, E. Lugscheider, R. Nickel und P. Immich, *(Cr_{1-x}Al_x)N - a review about a multi-purpose coating system*. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 2006. **37**(10): S. 833-841.
10. D. Stover, G. Pracht, H. Lehmann, M. Dietrich, J.E. Doring und R. Vassen, *New material concepts for the next generation of plasma-sprayed thermal barrier coatings*. J. Therm. Anal. Calorim., 2004. **13**(1): S. 76-83.
11. X.Q. Cao, R. Vassen und D. Stoever, *Ceramic materials for thermal barrier coatings*. J. Eur. Ceram. Soc., 2004. **24**(1): S. 1-10.
12. R. Vaßen, M.O. Jarligo, T. Steineke, D.E. Mack und D. Stöver, *Overview on advanced thermal barrier coatings*. Surf. Coat. Tech., 2010 **205**: S. 938-942.
13. R. Eriksson, H.k. Brodin, S. Johansson, L. Östergren und X.-H. Li, *Fractographic and microstructural study of isothermally and cyclically heat treated thermal barrier coatings*. Surf. Coat. Tech., 2014. **243**: S. 82-90.
14. K.N. Lee, *Current status of environmental barrier coatings for Si-based ceramics*. Surf. Coat. Tech., 2000. **133**: S. 1-7.
15. K.N. Lee, D.S. Fox, J.I. Eldridge, D.M. Zhu, R.C. Robinson, N.P. Bansal und R.A. Miller, *Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS*. J. Am. Ceram. Soc., 2003. **86**(8): S. 1299-1306.
16. Q.J. Xue und Q.H. Wang, *Wear mechanisms of polyetheretherketone composites filled with various kinds of SiC*. Wear, 1997. **213**(1-2): S. 54-58.
17. R. Riedel, G. Mera, R. Hauser und A. Klonczynski, *Silicon-based polymer-derived ceramics: Synthesis properties and applications - A review*. J. Ceram. Soc. Jpn., 2006. **114**(1330): S. 425-444.
18. P. Colombo, G. Mera, R. Riedel und G.D. Soraru, *Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 2010. **93**(7): S. 1805-1837.
19. P. Greil, *Near net shape manufacturing of polymer derived ceramics*. J. Eur. Ceram. Soc., 1998. **18**(13): S. 1905-1914.
20. S. Yajima, J. Hayashi und M. Omori, *Continuous Silicon-Carbide Fiber of High-Tensile Strength*. Chem. Lett., 1975(9): S. 931-934.
21. S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi und M. Iimura, *Synthesis of Continuous Silicon-Carbide Fiber with High-Tensile Strength and High Youngs Modulus. 1. Synthesis of Polycarbosilane as Precursor*. J. Mater. Sci., 1978. **13**(12): S. 2569-2576.
22. P. Colombo, B. Riccardi, A. Donato und G. Scarinci, *Joining of SiC/SiC ceramic-matrix composites for fusion reactor blanket applications*. J. Nucl. Mater., 2000. **278**: S. 127.
23. J.D. Torrey und R.K. Bordia, *Phase and microstructural evolution in polymer-derived composite systems and coatings*. J. Mater. Res., 2007. **22**(7): S. 1959-1966.

24. J.D. Torrey und R.K. Bordia, *Processing of polymer-derived ceramic composite coatings on steel*. J. Am. Ceram. Soc., 2008. **91**(1): S. 41-45.
25. M. Günthner, T. Kraus, A. Dierdorf, D. Decker, W. Krenkel und G. Motz, *Advanced coatings on the basis of Si(C)N precursors for protection of steel against oxidation*. J. Eur. Ceram. Soc., 2009. **29**(10): S. 2061-2068.
26. E. Ionescu, H.J. Kleebe und R. Riedel, *Silicon-containing polymer-derived ceramic nanocomposites (PDC-NCs): preparative approaches and properties*. Chem. Soc. Rev., 2012. **41**(15): S. 5032-5052.
27. R. Riedel, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill und F. Aldinger, *A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2000°C*. Nature, 1996. **382**(6594): S. 796-798.
28. A. Saha und R. Raj, *Crystallization maps for SiCO amorphous ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 2007. **90**(2): S. 578-583.
29. G. Chollon, *Oxidation behaviour of ceramic fibres from the Si-C-N-O system and related sub-systems*. J. Eur. Ceram. Soc., 2000. **20**(12): S. 1959-1974.
30. Y.G. Wang, Y. Fan, L.G. Zhang, W.G. Zhang und L.A. An, *Polymer-derived SiAlCN ceramics resist oxidation at 1400°C*. Scripta Mater., 2006. **55**(4): S. 295-297.
31. Y.G. Wang, W.F. Fei und L.N. An, *Oxidation/corrosion of polymer-derived SiAlCN ceramics in water vapor*. J. Am. Ceram. Soc., 2006. **89**(3): S. 1079-1082.
32. R. Riedel, L.M. Ruwisch, L.N. An und R. Raj, *Amorphous silicoboron carbonitride ceramic with very high viscosity at temperatures above 1500°C*. J. Am. Ceram. Soc., 1998. **81**(12): S. 3341-3344.
33. T. Rouxel, G.D. Soraru und J. Vicens, *Creep viscosity and stress relaxation of gel-derived silicon oxycarbide glasses*. J. Am. Ceram. Soc., 2001. **84**(5): S. 1052-1058.
34. A. Gurlo, E. Ionescu, R. Riedel und D.R. Clarke, *The thermal conductivity of polymer-derived amorphous Si-O-C glasses and nano-composites*. J. Am. Ceram. Soc., 2016. **99**(1): S. 281-285
35. A. Göbel, F. Hemberger, H.-P. Ebert, M. Jansen und J. Wilfert, *Thermophysical properties of an amorphous polymer-derived Si/B/N/C ceramic*. Thermochimica Acta 2011 **520** S. 20-24.
36. E. Kroke, Y.L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel und R. Riedel, *Silazane derived ceramics and related materials*. Mat. Sci. Eng. R, 2000. **26**(4-6): S. 97-199.
37. T. Rouxel, G. Massouras und G.D. Soraru, *High temperature behavior of a gel-derived SiOC glass: Elasticity and viscosity*. J. Sol-Gel Sci. Tech., 1999. **14**(1): S. 87-94.
38. H.-J. Kleebe, G. Gregori, M. Weinmann und P. Kroll, *Microstructure Evolution and Characterization in "Polymer Derived Ceramics: from Nano-Structure to Applications"*. Hrsg.: Colombo, P., Riedel, R., Kleebe, H.-J., Soraru, G. D., DEStech Publications Inc., Lancaster, Pennsylvania, USA, 2010.
39. E. Ionescu, C. Linck, C. Fasel, M. Müller, H.J. Kleebe und R. Riedel, *Polymer-Derived SiOC/ZrO₂ Ceramic Nanocomposites with Excellent High-Temperature Stability*. J. Am. Ceram. Soc., 2010. **93**(1): S. 241-250.
40. E. Ionescu, B. Papendorf, H.J. Kleebe und R. Riedel, *Polymer-Derived Silicon Oxycarbide/Hafnia Ceramic Nanocomposites. Part II: Stability Toward Decomposition and Microstructure Evolution at T > 1000°C*. J. Am. Ceram. Soc., 2010. **93**(6): S. 1783-1789.
41. B. Papendorf, K. Nonnenmacher, E. Ionescu, H.J. Kleebe und R. Riedel, *Strong Influence of Polymer Architecture on the Microstructural Evolution of Hafnium-Alkoxide-Modified Silazanes upon Ceramization*. Small, 2011. **7**(7): S. 970-978.
42. B. Papendorf, *Keramische Nanokomposite auf Basis von SiOC/HfO₂ und SiCN/HfO₂: Herstellung und Untersuchungen zum Hochtemperaturverhalten*. Promotion, TU Darmstadt, Darmstadt, 2012.
43. A. Saha, S.R. Shah und R. Raj, *Oxidation behavior of SiCN-ZrO₂ fiber prepared from alkoxide-modified silazane*. J. Am. Ceram. Soc., 2004. **87**(8): S. 1556-1558.
44. F.L. Riley, *Silicon nitride and related materials*. J. Am. Ceram. Soc., 2000. **83**(2): S. 245-265.
45. A. Gubernat, L. Stobierski und P. Labaj, *Microstructure and mechanical properties of silicon carbide pressureless sintered with oxide additives*. J. Eur. Ceram. Soc., 2007. **27**(2-3): S. 781-789.
46. R. Riedel, L.M. Ruwisch, L.N. An und R. Raj, *Amorphous silicoboron carbonitride ceramic with very high viscosity at temperatures above 1500°C*. J. Am. Ceram. Soc., 1998. **81**(12): S. 3341-3344.
47. G. Mera, R. Riedel, F. Poli und K. Muller, *Carbon-rich SiCN ceramics derived from phenyl-containing poly(silylcarbodiimides)*. J. Eur. Ceram. Soc., 2009. **29**(13): S. 2873-2883.

48. S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura und T. Matsuzawa, *Development of High-Tensile Strength Silicon-Carbide Fiber Using an Organosilicon Polymer Precursor*. Nature, 1978. **273**(5663): S. 525-527.
49. A. Saha, S.R. Shah und R. Raj, *Amorphous silicon carbonitride fibers drawn from alkoxide modified Ceraset (TM)*. J. Am. Ceram. Soc., 2003. **86**(8): S. 1443-1445.
50. P. Colombo, E. Bernardo und L. Biasetto, *Novel microcellular ceramics from a silicone resin*. J. Am. Ceram. Soc., 2004. **87**(1): S. 152-154.
51. J. Zeschky, T. Hofner, C. Arnold, R. Weissmann, D. Bahloul-Hourlier, M. Scheffler und P. Greil, *Polysilsesquioxane derived ceramic foams with gradient porosity*. Acta Mater., 2005. **53**(4): S. 927-937.
52. L.A. Liew, W.G. Zhang, L.N. An, S. Shah, R.L. Luo, Y.P. Liu, T. Cross, M.L. Dunn, V. Bright, J.W. Daily, R. Raj und K. Anseth, *Ceramic MEMS - New materials, innovative processing and future applications*. Am. Ceram. Soc. Bull., 2001. **80**(5): S. 25-30.
53. S. Martinez-Crespiera, E. Ionescu, M. Schlosser, K. Flittner, G. Mistura, R. Riedel und H.F. Schlaak, *Fabrication of silicon oxycarbide-based microcomponents via photolithographic and soft lithography approaches*. Sensor Actuat. A - Phys., 2011. **169**(1): S. 242-249.
54. J. Bill und D. Heimann, *Polymer-derived ceramic coatings on C/C-SiC composites*. J. Eur. Ceram. Soc., 1996. **16**(10): S. 1115-1120.
55. K.S. Wang, M. Günthner, G. Motz und R.K. Bordia, *High performance environmental barrier coatings. Part II: Active filler loaded SiOC system for superalloys*. J. Eur. Ceram. Soc., 2011. **31**(15): S. 3011-3020.
56. www.chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/disido_cy/de/info/m_fact/mrochow.htm am 28.12.2013. 2013.
57. J. Choi, A.F. Yee und R.M. Laine, *Organic/Inorganic Hybrid Composites from Cubic Silsesquioxanes. Epoxy Resins of Octa(dimethylsiloxyethylcyclohexylepoxy)Silsesquioxane*. Macromolecules, 2003. **36**: S. 5666-82.
58. G. Redl und E.G. Rochow, *Equilibration of Cyclic Silazanes + Isolation of Linear Polysilazane*. Angewandte Chemie-International Edition, 1964. **3**(7): S. 516-&.
59. C.R. Krüger und E.G. Rochow, *Polyorganosilazanes*. J. Poly. Sci. A, 1964. **2**(7pa): S. 3179.
60. E. Ionescu, B. Papendorf, H.J. Kleebe, F. Poli, K. Müller und R. Riedel, *Polymer-Derived Silicon Oxycarbide/Hafnia Ceramic Nanocomposites. Part I: Phase and Microstructure Evolution During the Ceramization Process*. J. Am. Ceram. Soc., 2010. **93**(6): S. 1774-1782.
61. D. Seyferth und G.H. Wiseman, *High-Yield Synthesis of Si₃N₄/SiC Ceramic Materials by Pyrolysis of a Novel Poly organosilazane*. Comm. Am. Ceram. Soc., 1984. **7**: S. 132-133.
62. D. Seyferth und R.M. Stewart, *Synthesis and Polymerization of Cyclotetrasilazanes*. Appl. Organometal. Chem., 1997. **11**: S. 813-832.
63. R. Harshe, C. Balan und R. Riedel, *Amorphous Si(Al)OC ceramic from polysiloxanes: bulk ceramic processing, crystallization behavior and applications*. J. Eur. Ceram. Soc., 2004. **24**(12): S. 3471-3482.
64. Y. Wang, *Polymer-Derived Si-Al-C-N Ceramics: Oxidation, Hot-Corrosion and Structural Evolution*. Promotion, University of Central Florida, USA 2006.
65. Y. Iwamoto, K. Kikuta und S. Hirano, *Synthesis of poly-titanosilazanes and conversion into Si₃N₄-TiN ceramics*. J. Ceram. Soc. Jpn., 2000. **108**(4): S. 350-356.
66. E. Ionescu, B. Papendorf, H.J. Kleebe, H. Breitzke, K. Nonnenmacher, G. Buntkowsky und R. Riedel, *Phase separation of a hafnium alkoxide-modified polysilazane upon polymer-to-ceramic transformation - A case study*. J. Eur. Ceram. Soc., 2012. **32**(9): S. 1873-1881.
67. T. Rouxel, *High temperature mechanical behavior of silicon nitride ceramics*. J. Ceram. Soc. Jpn., 2001. **109**(6): S. S89-S98.
68. P. Greil und M. Seibold, *Modeling of Dimensional Changes during Polymer Ceramic Conversion for Bulk Component Fabrication*. J. Mater. Sci., 1992. **27**(4): S. 1053-1060.
69. M. Esfahanian, R. Oberacker, T. Fett und M.J. Hoffmann, *Development of Dense Filler-Free Polymer-Derived SiOC Ceramics by Field-Assisted Sintering*. J. Am. Ceram. Soc., 2008. **91**(11): S. 3803-3805.
70. G.D. Soraru, G. Dandrea, R. Campostrini, F. Babonneau und G. Mariotto, *Structural Characterization and High-Temperature Behavior of Silicon Oxycarbide Classes Prepared from Sol-Gel Precursors Containing Si-H Bonds*. J. Am. Ceram. Soc., 1995. **78**(2): S. 379-387.
71. H.J. Kleebe, C. Turquat und G.D. Soraru, *Phase separation in an SiCO class studied by transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy*. J. Am. Ceram. Soc., 2001. **84**(5): S. 1073-1080.

72. A. Saha, R. Raj und D.L. Williamson, *A model for the nanodomains in polymer-derived SiCO*. J. Am. Ceram. Soc., 2006. **89**(7): S. 2188-2195.
73. S.J. Widgeon, S. Sen, G. Mera, E. Ionescu, R. Riedel und A. Navrotsky, *Si-29 and C-13 Solid-State NMR Spectroscopic Study of Nanometer-Scale Structure and Mass Fractal Characteristics of Amorphous Polymer Derived Silicon Oxycarbide Ceramics*. Chem. Mater., 2010. **22**(23): S. 6221-6228.
74. B. Papendorf, E. Ionescu, H.J. Kleebe, C. Linck, O. Guillon, K. Nonnenmacher und R. Riedel, *High-Temperature Creep Behavior of Dense SiOC-Based Ceramic Nanocomposites: Microstructural and Phase Composition Effects*. J. Am. Ceram. Soc., 2013. **96**(1): S. 272-280.
75. H.J. Kleebe, H. Stormer, S. Trassl und G. Ziegler, *Thermal stability of SiCN ceramics studied by spectroscopy and electron microscopy*. Appl. Organometal. Chem., 2001. **15**(10): S. 858-866.
76. G. Mera, I. Menapace, S. Widgeon, S. Sen und R. Riedel, *Photoluminescence of as-synthesized and heat-treated phenyl-containing polysilylcarbodiimides: role of crosslinking and free carbon formation in polymer-derived ceramics*. Appl. Organometal. Chem., 2013. **27**: S. 630-638.
77. E. Ionescu, C. Terzioglu, C. Linck, J. Kaspar, A. Navrotsky und R. Riedel, *Thermodynamic Control of Phase Composition and Crystallization of Metal-Modified Silicon Oxycarbides*. J. Am. Ceram. Soc., 2013. **96**(6): S. 1899-1903.
78. H.J. Kleebe, G. Gregori, F. Babonneau, Y.D. Blum, D.B. MacQueen und S. Masse, *Evolution of C-rich SiOC ceramics - Part I. Characterization by integral spectroscopic techniques: Solid-state NMR and Raman spectroscopy*. Int. J. Mater. Res., 2006. **97**(6): S. 699-709.
79. C.S. Chen und C.P. Liu, *Diffusion barrier properties of amorphous ZrCN films for copper metallization*. J. Non-Cryst. Solids, 2005. **351**(49-51): S. 3725-3729.
80. H.J. Kleebe, K. Nonnenmacher, E. Ionescu und R. Riedel, *Decomposition-Coarsening Model of SiOC/HfO₂ Ceramic Nanocomposites Upon Isothermal Anneal at 1300°C*. J. Am. Ceram. Soc., 2012. **95**(7): S. 2290-2297.
81. M. Monthieux und O. Delverdier, *Thermal behavior of (organosilicon) polymer-derived ceramics. 5. Main facts and trends*. J. Eur. Ceram. Soc., 1996. **16**(7): S. 721-737.
82. O. Delverdier, M. Monthieux, D. Mocaer und R. Pailler, *Thermal-Behavior of Polymer-Derived Ceramics. 1. Si-C and Si-C-O Systems from Both Commercial and New Polycarbosilane (PCS) Precursors*. J. Eur. Ceram. Soc., 1993. **12**(1): S. 27-41.
83. G.M. Renlund, S. Prochazka und R.H. Doremus, *Silicon Oxycarbide Glasses. 1. Preparation and Chemistry*. J. Mater. Res., 1991. **6**(12): S. 2716-2722.
84. Y.G. Wang, L.N. An, Y. Fan, L.G. Zhang, S. Burton und Z.H. Gan, *Oxidation of polymer-derived SiAlCN ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 2005. **88**(11): S. 3075-3080.
85. N.Q. Minh, *Ceramic Fuel-Cells*. J. Am. Ceram. Soc., 1993. **76**(3): S. 563-588.
86. M.H. Bocanegra-Bernal und S.D. De la Torre, *Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics*. J. Mater. Sci., 2002. **37**(23): S. 4947-4971.
87. E.B. Watson und D.J. Cherniak, *Oxygen diffusion in zircon*. Earth Plan. Sci. Lett., 1997. **148**(3-4): S. 527-544.
88. J. Wang, H.P. Li und R. Stevens, *Review: Hafnia and hafnia-toughened ceramics*. J. Mater. Science, 1992. **27**: S. 5397-5430.
89. Y. Cheng und D.P. Thompson, *The Transformability of Tetragonal ZrO₂ in Some Glass Systems*. J. Mater. Sci. Lett., 1990. **9**(1): S. 24-27.
90. Y.S. Shin, Y.W. Rhee und S.J.L. Kang, *Experimental evaluation of toughening mechanisms in alumina-zirconia composites*. J. Am. Ceram. Soc., 1999. **82**(5): S. 1229-1232.
91. P. Tartaj, C.J. Serna, J.S. Moya, J. Requena, M. Ocana, S. DeAza und F. Guitian, *The formation of zircon from amorphous ZrO₂*SiO₂ powders*. J. Mater. Sci., 1996. **31**(22): S. 6089-6094.
92. D.C. Bradley, *Metal Alkoxides as Precursors for Electronic and Ceramic Materials*. Chem. Rev., 1989. **89**(6): S. 1317-1322.
93. *Datenblatt zu Wacker-Belsil® PMS MK Pulver (Stand: 15.01.2008) von Wacker Chemie AG*. 2008.
94. *Datenblatt zu ZrO₂-Nanopulver (Stand: 16.03.2014) von Sigma Aldrich*. 2014.
95. J. Rodriguez-Carvajal, *Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction*. Phys. B., 1993. **192**(1-2): S. 55-69.

96. F. Zhou, K. Adachi und K. Kato, *Influence of deposition parameters on surface roughness and mechanical properties of boron carbon nitride coatings synthesized by ion beam assisted deposition*. Thin Solid Films, 2006. **497**(1-2): S. 210-217.
97. G. Roebben, B. Bollen, A. Brebels, J. Van Humbeeck und O. Van der Biest, *Impulse excitation apparatus to measure resonant frequencies, elastic moduli, and internal friction at room and high temperature*. Rev. Sci. Instrum., 1997. **68**(12): S. 4511-4515.
98. C. Moysan, R. Riedel, R. Harshe, T. Rouxel und F. Augereau, *Mechanical characterization of a polysiloxane-derived SiOC glass*. J. Eur. Ceram. Soc., 2007. **27**(1): S. 397-403.
99. D. Munz und T. Fett, *Ceramics - Mechanical Properties, Failure Behaviour, Materials Selection* Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1999.
100. K. Niihara, *A Fracture-Mechanics Analysis of Indentation-Induced Palmqvist Crack in Ceramics*. J. Mater. Sci. Lett., 1983. **2**(5): S. 221-223.
101. E. Aulbach, R. Zuo und J. Rodel, *Laser-assisted high-resolution loading dilatometer and applications*. Experim. Mech., 2004. **44**(1): S. 71-75.
102. K.G. Nickel, *Corrosion of non-oxide ceramics*. Ceram. Internat., 1997. **23**(2): S. 127-133.
103. H.-G. Bremes, *Messen der elektronischen Leitfähigkeit nach der Van der Pauw-Methode*. Beschreibung zum Versuchsaufbau - TU Darmstadt, Darmstadt, 2006.
104. L.J. van der Pauw, *Method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape*. Philips Res. Rep., 1958. **13**(1): S. 1-9.
105. A.A. Ramadan, R.D. Gould und A. Ashour, *On the Vanderpauw Method of Resistivity Measurements*. Thin Solid Films, 1994. **239**(2): S. 272-275.
106. Y.L. Li, E. Kroke, R. Riedel, C. Fasel, C. Gervais und F. Babonneau, *Thermal cross-linking and pyrolytic conversion of poly(ureamethylvinyl)silazanes to silicon-based ceramics*. Appl. Organometal. Chem., 2001. **15**(10): S. 820-832.
107. H.R. Azimi, R.A. Pearson und R.W. Hertzberg, *Fatigue of hybrid epoxy composites: Epoxies containing rubber and hollow glass spheres*. Poly. Eng. Sci., 1996. **36**(18): S. 2352-2365.
108. D.C. Bradley und M.M. Faktor, *The Pyrolysis of Metal Alkoxides. 2. Kinetic Studies on Zirconium Tetra-Tert-Amyloxide*. T. Faraday Sci., 1959. **55**(12): S. 2117-2123.
109. S. Dire, R. Camprostrini und R. Ceccato, *Pyrolysis chemistry of sol-gel-derived poly(dimethylsiloxane)-zirconia nanocomposites. Influence of zirconium on polymer-to-ceramic conversion*. Chem. Mater., 1998. **10**(1): S. 268-278.
110. D.J. Green, R.H.J. Hannink und M.V. Swaink, *Transformation Toughening of Ceramics*. CRC Press, Boca Raton, 1989: S. 137-44.
111. L.A. An, R. Riedel, C. Konetschny, H.J. Kleebe und R. Raj, *Newtonian viscosity of amorphous silicon carbonitride at high temperature*. J. Am. Ceram. Soc., 1998. **81**(5): S. 1349-1352.
112. www.pyrocarbon.de am 03.03.2012. 2012.
113. A.C. Ferrari und J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. Phys. Rev. B, 2000. **61**(20): S. 14095-14107.
114. A.C. Ferrari, *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. Sol. Stat. Comm., 2007. **143**(1-2): S. 47-57.
115. H. Wang und G.S. Fischman, *In Situ Synthesis of Silicon Carbide Whiskers from Silicon Nitride Powders*. J. Am. Ceram. Soc., 1991. **74**(7): S. 1519-1522.
116. K. Nonnenmacher, H.J. Kleebe, J. Rohrer, E. Ionescu und R. Riedel, *Carbon Mobility in SiOC/HfO₂ Ceramic Nanocomposites*. Journal of the American Ceramic Society, 2013. **96**(7): S. 2058-2060.
117. K. Niihara, *New design concept of structural ceramics - ceramic nanocomposites* J. Ceram. Soc. Jpn., 1991. **99**(10): S. 974-982.
118. P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*. Hrsg. dt. Ausgabe: A. Höpfner, 2. Auflage, VCH-Verlag, Weinheim, 1996.
119. M.W. Chase Jr., C.A. Davies, J.R. Downey Jr., D.J. Frurip, R.A. McDonald und A.N. Syverud, *JANAF Thermochemical Tables Third Edition*. J. Phys. Chem. Ref. Data, Midland, Michigan, USA, 1985. **14**.
120. H. Schmidt, G. Borchardt, A. Müller und J. Bill, *Formation kinetics of crystalline Si₃N₄/SiC composites from amorphous Si-C-N ceramics*. J. Non-Cryst. Solids, 2004. **341**(1-3): S. 133-140.

121. G. Mera, R. Ishikawa, E. Ionescu, Y. Ikuhara und R. Riedel, *Atomic-Scale Assessment of the Crystallization Onset in Silicon Carbonitride*. unveröffentliche Ergebnisse, 2015.
122. R. Toyoda, S. Kitaoka und Y. Sugahara, *Modification of perhydropolysilazane with aluminum hydride: Preparation of poly(aluminasilazane)s and their conversion into Si-Al-N-C ceramics*. J. Eur. Ceram. Soc., 2008. **28**(1): S. 271-277.
123. N. Janakiraman und F. Aldinger, *Fabrication and characterization of fully dense Si-C-N ceramics from a poly(ureamethylvinyl)silazane precursor*. J. Eur. Ceram. Soc., 2009. **29**(1): S. 163-173.
124. Y. Iwamoto, W. Volger, E. Kroke, R. Riedel, T. Saitou und K. Matsunaga, *Crystallization behavior of amorphous silicon carbonitride ceramics derived from organometallic precursors*. J. Am. Ceram. Soc., 2001. **84**(10): S. 2170-2178.
125. R. Riedel, M. Seher, J. Mayer und D.V. Szabo, *Polymer-Derived Si-Based Bulk Ceramics .1. Preparation, Processing and Properties*. J. Eur. Ceram. Soc., 1995. **15**(8): S. 703-715.
126. W.C. Buttermann und W.R. Foster, *Zircon Stability and ZrO_2 - SiO_2 Phase Diagram*. Am. Mineral., 1967. **52**(5-6): S. 880.
127. J.P. Murray, A. Steinfeld und E.A. Fletcher, *Metals, Nitrides, and Carbides Via Solar Carbothermal Reduction of Metal-Oxides*. Energy, 1995. **20**(7): S. 695-704.
128. L.M. Berger, W. Gruner, E. Langholf und S. Stolle, *On the mechanism of carbothermal reduction processes of TiO_2 and ZrO_2* . Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 1999. **17**(1-3): S. 235-243.
129. A. Maitre und P. Lefort, *Solid state reaction of zirconia with carbon*. Sol. Stat. Ion., 1997. **104**(1-2): S. 109-122.
130. S. Stolle, W. Gruner, W. Pitschke, L.M. Berger und K. Wetzig, *Comparative microscale investigations of the carbothermal synthesis of (Ti, Zr, Si) carbides with oxide intermediates of different volatilities*. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2000. **18**(1): S. 61-72.
131. M.D. Sacks, C.A. Wang, Z.H. Yang und A. Jain, *Carbothermal reduction synthesis of nanocrystalline zirconium carbide and hafnium carbide powders using solution-derived precursors*. J. Mater. Sci., 2004. **39**(19): S. 6057-6066.
132. G.H. Liu, J.T. Li, K.X. Chen, H.P. Zhou, C. Pereira und J. Ferreira, *Polycrystalline $Zr_{N_{1-x}C_x}$ Layers with (111) Preferred Orientation Prepared by the Carbothermal Nitridation of ZrO_2 Ceramics*. Cryst. Growth Des., 2009. **9**(1): S. 562-568.
133. W. Lengauer, S. Binder, K. Aigner, P. Ettmayer, A. Guillou, J. Debuigne und G. Groboth, *Solid-State Properties of Group IVb Carbonitrides*. J. Alloy. Comp., 1995. **217**(1): S. 137-147.
134. K. Constant, R. Kieffer und P. Ettmayer, *Pseudoternary System ZrO - ZrN - ZrC* . Monatshefte für Chemie, 1975. **106**(4): S. 823-832.
135. J. Weiss, L.J. Gauckler, H.L. Lukas, G. Petzow und T.Y. Tien, *Determination of Phase-Equilibria in the System Si - Al - Zr - N - O by Experiment and Thermodynamic Calculation*. J. Mater. Sci., 1981. **16**(11): S. 2997-3005.
136. S. Chockalingam und V.R.W. Amarakoon, *2.45 GHz microwave sintered Si_3N_4 - ZrO_2 composites*. J. Ceram. Soc. Jpn., 2008. **116**(1354): S. 700-705.
137. K. Muraoka, *Reaction steps of silicidation in ZrO_2 / SiO_2 / Si layered structure*. Appl. Phys. Lett., 2002. **80**(24): S. 4516-4518.
138. M.C. Zeman, C.C. Fulton, G. Lucovsky, R.J. Nemanich und W.C. Yang, *Thermal stability of TiO_2 , ZrO_2 or HfO_2 on $Si(100)$ by photoelectron emission microscopy*. J. Appl. Phys., 2006. **99**(2).
139. H. Spillmann, P.R. Willmott, M. Morstein und P.J. Uggowitzer, *ZrN , Zr_xAl_yN and Zr_xGa_yN thin films - novel materials for hard coatings grown using pulsed laser deposition*. Appl. Phys. a - Mater. Sci. Proc., 2001. **73**(4): S. 441-450.
140. K. Bhanumurthy und R. Schmid-Fetzer, *Interface reactions between SiC / Zr and development of zirconium base composites by in-situ solid state reactions*. Scripta Mater., 2001. **45**(5): S. 547-553.
141. R. Lucas, C.E. Davis, W.J. Clegg, D. Pizon, F. Babonneau, S. Foucaud, G. Antou und A. Maitre, *Elaboration of ZrC - SiC composites by spark plasma sintering using polymer-derived ceramics*. Ceram. Internat., 2014. **40**(10): S. 15703-15709.
142. D. Liu, W.-F. Qiu, T. Cai, Y.-n. Sun, A.-J. Zhao und T. Zhao, *Synthesis, Characterization, and Microstructure of ZrC / SiC Composite Ceramics via Liquid Precursor Conversion Method*. J. Am. Ceram. Soc., 2014. **97**(4): S. 1242-1247.

143. J. Yuan, S. Hapis, H. Breitzke, Y. Xu, C. Fasel, H.-J. Kleebe, G. Buntkowsky, R. Riedel und E. Ionescu, *Single-Source-Precursor Synthesis of Hafnium-Containing Ultrahigh-Temperature Ceramic Nanocomposites (UHTC-NCs)*. Inorg. Chem., 2014. **53**(19): S. 10443 - 55.
144. B.Y. Ma und J.K. Yu, *Preparation of ZrN-Si₃N₄ composite powder with zircon and carbon black as raw materials*. T. Nonferr. Met. Soc. China, 2009. **19**(5): S. 1222-1226.
145. P. Bharat, D.P. M. und R.K. J., *A novel microwave route for the preparation of ZrC-SiC composites*. J. Sol. Stat. Chem., 2003. **173**: S. 196-202.
146. M. Ade und J. Hausselt, *Electroconductive ceramic composites with low-to-zero shrinkage during sintering*. J. Eur. Ceram. Soc., 2003. **23**(11): S. 1979-1986.
147. L. Zhao, D. Jia, X. Duan, Z. Yang und Y. Zhou, *Oxidation of ZrC-30Vol% SiC Composite in Air from low to Ultrahigh Temperature*. J. Eur. Ceram. Soc., 2012. **32**(4): S. 947-54.
148. N. Uchida, M. Koizumi und M. Shimada, *Fabrication of Si₃N₄ Ceramics with Metal Nitride Additives by Isostatic Hot-Pressing*. J. Am. Ceram. Soc., 1985. **68**(2): S. 38-40.
149. H.M. Chen, F. Zheng, H.S. Liu, L.B. Liu und Z.P. Jin, *Thermodynamic assessment of B-Zr and Si-Zr binary systems*. J. Alloy. Comp., 2009. **468**(1-2): S. 209-216.
150. H.O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications*. Noyes Publication, Westwood, New Jersey, USA, 1996.
151. H. Klemm, *Silicon Nitride for High-Temperature Applications*. J. Am. Ceram. Soc., 2010. **93**(6): S. 1501-1522.
152. S.R. Levine, E.J. Opila, M.C. Halbig, J.D. Kiser, M. Singh und J.A. Salem, *Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aeropropulsion use*. J. Eur. Ceram. Soc., 2002. **22**(14-15): S. 2757-2767.
153. H. Wiame, M.A. Centeno, S. Picard, P. Bastians und P. Grange, *Thermal oxidation under oxygen of zirconium nitride studied by XPS, DRIFTS, TG-MS*. J. Eur. Ceram. Soc., 1998. **18**(9): S. 1293-1299.
154. E. Opila, S. Levine und J. Lorincz, *Oxidation of ZrB₂- and HfB₂-based ultra-high temperature ceramics: Effect of Ta additions*. J. Mater. Sci., 2004. **39**(19): S. 5969-5977.
155. W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, A.L. Chamberlain und J.W. Zimmermann, *Processing and characterization of ZrB₂-based ultra-high temperature monolithic and fibrous monolithic ceramics*. J. Mater. Sci., 2004. **39**(19): S. 5951-5957.
156. A. Rezaie, W.G. Fahrenholtz und G.E. Hilmas, *Evolution of structure during the oxidation of zirconium diboride-silicon carbide in air up to 1500°C*. J. Eur. Ceram. Soc., 2007. **27**(6): S. 2495-2501.
157. F. Monteverde und A. Bellosi, *The resistance to oxidation of an HfB₂-SiC composite*. J. Eur. Ceram. Soc., 2005. **25**(7): S. 1025-1031.
158. F. Monteverde und A. Bellosi, *Development and characterization of metal-diboride-based composites toughened with ultra-fine SiC particulates*. Solid State Sciences, 2005. **7**(5): S. 622-630.
159. J. Musil, R. Daniel, P. Zeman und O. Takai, *Structure and properties of magnetron sputtered Zr-Si-N films with a high (> 25 at.%) Si content*. Thin Solid Films, 2005. **478**(1-2): S. 238-247.
160. M. Herrmann, H. Klemm und C. Schubert, *Silicon Nitride Based Hard Materials in "Handbook of Ceramic Hard Materials"*. Hrsg.: R. Riedel, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2000: S. 749.
161. L.J. Gauckler, H. Hohnke und T.Y. Tien, *System Si₃N₄-SiO₂-Y₂O₃*. J. Am. Ceram. Soc., 1980. **63**(1-2): S. 35-37.
162. L.M. Weldon, S. Hampshire und M.J. Pomeroy, *Joining of Ceramics using Oxide and Oxynitride Glasses in the Y-Sialon System*. J. Eur. Ceram. Soc., 1997. **17**: S. 1941 - 1947.
163. L.K.L. Falk, *Microstructural development during liquid phase sintering of silicon carbide ceramics*. J. Eur. Ceram. Soc., 1997. **17**(8): S. 983-994.
164. K.H. Jack, *Review - Sialons and related nitrogen ceramics*. J. Mater. Sci., 1976. **11**: S. 1135-1158.
165. H. Björklund, L.K.L. Falk, K. Rundgren und J. Wasen, *β-Si₃N₄ grain growth. 1. Effect of metal oxide sintering additives*. J. Eur. Ceram. Soc., 1997. **17**(11): S. 1285-1299.
166. H. Björklund und L.K.L. Falk, *β-Si₃N₄ grain growth. 2. Intergranular glass chemistry*. J. Eur. Ceram. Soc., 1997. **17**(11): S. 1301-1308.
167. H. Björklund, J. Wasen und L.K.L. Falk, *Quantitative microscopy of β-Si₃N₄ ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 1997. **80**(12): S. 3061-3069.

168. W. Dressler, H.J. Kleebe, M.J. Hoffmann, M. Rühle und G. Petzow, *Model Experiments Concerning Abnormal Grain Growth in Silicon Nitride*. J. Eur. Ceram. Soc., 1996. **16**: S. 3-14.
169. D.-D. Lee, S.-J.L. Kang, G. Petzow und D.N. Yoon, *Effect of α to β (β) Phase Transition on the Sintering of Silicon Nitride Ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 1990. **73**(3): S. 767-69.
170. R.F. Silva und J.M. Vieira, *Hot Hardness of Si_3N_4 -Based Materials*. J. Mater. Sci., 1995. **30**(21): S. 5531-5536.
171. Z.J. Peng, J.H. Gong und H.Z. Miao, *On the description of indentation size effect in hardness testing for ceramics: Analysis of the nanoindentation data*. J. Eur. Ceram. Soc., 2004. **24**(8): S. 2193-2201.
172. R.F. Cook und G.M. Pharr, *Direct Observation and Analysis of Indentation Cracking in Glasses and Ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 1990. **73**(4): S. 787-817.
173. R.F. Cook, M.R. Pascucci und W.H. Rhodes, *Lateral Cracks and Microstructural Effects in the Indentation Fracture of Yttria*. J. Am. Ceram. Soc., 1990. **73**(7): S. 1873-1878.
174. R.J. Bruls, H.T. Hintzen, G. de With und R. Metselaar, *The temperature dependence of the Young's modulus of MgSiN_2 , AlN and Si_3N_4* . J. Eur. Ceram. Soc., 2001. **21**(3): S. 263-268.
175. D.J. Green, *An introduction to the mechanical properties of ceramics*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 1998.
176. R. Scholz, F.D. Marques und B. Riccardi, *Electrical conductivity of silicon carbide composites and fibers*. J. Nucl. Mater., 2002. **307**: S. 1098-1101.
177. A.R. Raffray, R. Jones, G. Aiello, M. Billone, L. Giancarli, H. Golfier, A. Hasegawa, Y. Katoh, A. Kohyama, S. Nishio, B. Riccardi und M.S. Tillack, *Design and material issues for high performance SiC/SiC -based fusion power cores*. Fusion Eng. Des., 2001. **55**(1): S. 55-95.
178. D.S. McLachlan, M. Blaszkiewicz und R.E. Newnham, *Electrical-Resistivity of Composites*. J. Am. Ceram. Soc., 1990. **73**(8): S. 2187-2203.
179. R.P. Kusy, *Influence of Particle-Size Ratio on Continuity of Aggregates*. J. Appl. Phys., 1977. **48**(12): S. 5301-5305.
180. D. Sciti, S. Guicciardi und M. Nygren, *Spark plasma sintering and mechanical behaviour of ZrC-based composites*. Scripta Mater., 2008. **59**: S. 638-41.
181. L. Brewer und O. Krikorian, *Reactions of Refractory Silicides with Carbon and Nitrogen*. J. Electrochem. Soc., 1956. **103**(1): S. 38-51.
182. *Datenblatt zu Zirkoniumdisilicid (99,5%) (Stand: 13.09.2014) von AlfaAesar*. 2014.
183. A. Rosenberger, L. Stanciu und B. Callegari, *$\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ and $\text{ZrB}_2\text{-ZrC}$ Ceramics with High Secondary Phase Content*. Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2014: S. 1-9.
184. L. Bois, J. Maquet, F. Babonneau, H. Mutin und D. Bahloul, *Structural Characterization of Sol-Gel Derived Oxycarbide Glasses. 1. Study of the Pyrolysis Process*. Chem. Mater., 1994. **6**(6): S. 796-802.
185. Q. Liu, W. Shi, F. Babonneau und L.V. Interrante, *Synthesis of polycarbosilane/siloxane hybrid polymers and their pyrolytic conversion to silicon oxycarbide ceramics*. Chem. Mater., 1997. **9**(11): S. 2434-2441.
186. M. Nogami, *Glass Preparation of the $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ System by the Sol-Gel Process from Metal Alkoxides*. J. Non-Cryst. Solids, 1985. **69**(2-3): S. 415-423.
187. Y. Abe, N. Sugimoto, Y. Nagao und T. Misono, *Preparation of Monolithic Gels $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Zr}$) by the Reaction of Silicic Acid with Metal Chelate Compounds*. J. Non-Cryst. Solids, 1989. **108**: S. 150-156.
188. G.M. Renlund, S. Prochazka und R.H. Doremus, *Silicon Oxycarbide Glasses. 2. Structure and Properties*. J. Mater. Res., 1991. **6**(12): S. 2723-2734.
189. G.D. Soraru, H.J. Kleebe, R. Ceccato und L. Pederiva, *Development of mullite-SiC nanocomposites by pyrolysis of filled polymethylsiloxane gels*. J. Eur. Ceram. Soc., 2000. **20**(14-15): S. 2509-2517.
190. S.J. Lee und C.H. Lee, *Critical size effect for chemically doped β -cristobalite transformation*. Mater. Lett., 2000. **45**(3-4): S. 175-179.
191. C.H. Chao und H.Y. Lu, *Stress-induced $\beta \rightarrow \alpha$ -cristobalite phase transformation in $(\text{Na}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3)$ -codoped silica*. Mater. Sci. Eng. A, 2002. **328**(1-2): S. 267-276.
192. J. Bind, *Silicon Carbide*. Penn. State Univ., University Park, PA, USA, 1977.
193. B. Bondars, G. Heidemane, J. Grabis, K. Laschke, H. Boysen, J. Schneider und F. Frey, *Zirconium Oxide*. J. Mater. Sci., 1995. **30**: S. 1621.

-
194. C. Veytizou, J.F. Quinson und A. Douy, *Sol-gel synthesis via an aqueous semi-alkoxide route and characterization of zircon powders*. J. Mater. Chem., 2000. **10**(2): S. 365-370.
 195. A.J.G. Ellison und A. Navrotsky, *Enthalpy of Formation of Zircon*. J. Am. Ceram. Soc., 1992. **75**(6): S. 1430-1433.
 196. A. Kaiser, M. Lobert und R. Telle, *Thermal stability of zircon (ZrSiO₄)*. J. Eur. Ceram. Soc., 2008. **28**(11): S. 2199-2211.
 197. T.S. Jones, S. Kimura und A. Muan, *Phase Relations in System FeO-Fe₂O₃-ZrO₂-SiO₂*. J. Am. Ceram. Soc., 1967. **50**(3): S. 137-138.
 198. M.S. Khrushchev, *Kinetics and Mechanism of Reaction between Silicon Carbide and Silica*. Inorg. Mater., 2000. **36**(5): S. 462-464.
 199. A. Sperber, I. Möck und W. Brandt, *Drilling into Geothermal Reservoirs in "Geothermal Energy Systems"*. Hrsg.: Ernst Hünges, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2010: S. 113 - 171.
 200. T. Richard, J. Poirier, C. Reverte, C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, G. Iskender, P. Escot-Bocanegra und F. Marias, *Corrosion of ceramics for vinasse gasification in supercritical water*. J. Eur. Ceram. Soc., 2012. **32** S. 2219-2233.
 201. D.J. Cherniak und E.B. Watson, *Diffusion in zircon*. Rev. Mineral. Geochem., 2003. **53**: S. 113-143.
 202. E.J. Opila, *Oxidation-Kinetics of Chemically Vapor-Deposited Silicon-Carbide in Wet Oxygen*. J. Am. Ceram. Soc., 1994. **77**(3): S. 730-736.
 203. E.J. Opila, *Variation of the oxidation rate of silicon carbide with water-vapor pressure*. J. Am. Ceram. Soc., 1999. **82**(3): S. 625-636.
 204. K.G. Nickel und B. Seipel, *Corrosion Penetration Monitoring of Advanced Ceramics in Hot Aqueous Fluids*. Mater. Res., 2004. **7**(1): S. 125-133.
 205. P. Kritzer, *Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review*. J. Supercrit. Fluids 2004. **29**: S. 1-29.
 206. B. Seipel und K.G. Nickel, *Corrosion of silicon nitride in aqueous acidic solutions: penetration monitoring*. J. Eur. Ceram. Soc., 2003. **23**(4): S. 595-602.
 207. S. Ito und M. Tomozawa, *Stress Corrosion of Silica Glass*. J. Am. Ceram. Soc., 1981. **C-160**.
 208. K.G. Nickel und Y.G. Gogotsi, *Corrosion of Hard Materials in "Handbook of Ceramic Hard Materials"*. Hrsg.: R. Riedel, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2000: S. 140-182.
 209. Y.G. Gogotsi und M. Yoshimura, *Low-Temperature Oxidation, Hydrothermal Corrosion and Their Effects on Properties of SiC (Tyranno) Fibers*. J. Am. Ceram. Soc., 1995. **78**(6): S. 1439-50.
 210. C. Linck, E. Ionescu, B. Papendorf, D. Galuskova, D. Galusek, P. Sajgalik und R. Riedel, *Corrosion behavior of silicon oxycarbide-based ceramic nanocomposites under hydrothermal conditions*. Int. J. Mater. Res., 2012. **103**(1): S. 31-39.
 211. M. Herrmann, *Corrosion of Silicon Nitride Materials in Aqueous Solutions*. J. Am. Ceram. Soc., 2013. **96**(10): S. 3009-3022.
 212. H. Wakabayashi und M. Tomozawa, *Diffusion of Water into Silica Glass at Low-Temperature*. J. Am. Ceram. Soc., 1989. **72**(10): S. 1850-1855.
 213. G. Perera, R.H. Doremus und W. Lanford, *Dissolution Rates of Silicate-Glasses in Water at pH 7*. J. Am. Ceram. Soc., 1991. **74**(6): S. 1269-1274.
 214. T. Sato, T. Murakami, T. Endo, M. Shimada, K. Komeya, T. Kameda und M. Komatsu, *Corrosion of Silicon-Nitride Ceramics under Hydrothermal Conditions*. J. Mater. Sci., 1991. **26**(7): S. 1749-1754.
 215. T. Kraft, K.G. Nickel und Y.G. Gogotsi, *Hydrothermal degradation of chemical vapour deposited SiC fibres*. J. Mater. Sci., 1998. **33**(17): S. 4357-4364.
 216. M. Yoshimura, J.-I. Kase und S. Somiya, *Oxidation of SiC powder by high-temperature, high-pressure H₂O*. J. Mater. Res., 1986. **1**(1): S. 100-103.
 217. K.G. Nickel und Y.G. Gogotsi, *Approaches to standardisation: High temperature oxidation and hydrothermal corrosion of silica forming ceramics*. Key Eng. Mater., 1996. **113**: S. 15-29.
 218. W. Kohler und A. Padel, *Korrosion von nichtmetallischen anorganischen Werkstoffen - Grundlagen in "Korrosion und Korrosionsschutz"*. Hrsg.: E. Kunze, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2001.
 219. H. Hirayama, T. Kawakubo, A. Goto und T. Kaneko, *Corrosion Behavior of Silicon-Carbide in 290°C Water*. J. Am. Ceram. Soc., 1989. **72**(11): S. 2049-2053.
-

220. M. Herrmann, J. Schilm, G. Michael, J. Meinhardt und R. Flegler, *Corrosion of silicon nitride materials in acidic and basic solutions and under hydrothermal conditions*. J. Eur. Ceram. Soc., 2003. **23**(4): S. 585-594.
221. K. Oda, T. Yoshio, Y. Miyamoto und M. Koizumi, *Hydrothermal Corrosion of Pure, Hot Isostatically Pressed Silicon-Nitride*. J. Am. Ceram. Soc., 1993. **76**(5): S. 1365-1368.
222. L.Y. Qiu, D.A. Guzonas und D.G. Webb, *Zirconium Dioxide Solubility in High Temperature Aqueous Solutions*. J. Solut. Chem., 2009. **38**(7): S. 857-867.
223. Y.V. Morachevsky und M.M. Pirutko, *Solubility of Silicic Acid*. Russ. Chem. Bull., 1956. **5**(8): S. 917-923.
224. R.O. Furnier und J.J. Rowe, *The solubility of amorphous silica in water at high temperatures and high pressures*. Am. Mineral., 1977. **62**(9+10): S. 1052-1056.
225. T. Kobayashi, T. Sasaki, I. Takagi und H. Moriyama, *Solubility of zirconium(IV) hydrous oxides*. J. Nucl. Sci. Tech., 2007. **44**(1): S. 90-94.
226. K. Kobayashi, H. Kuwajima und T. Masaki, *Phase-Change and Mechanical-Properties of ZrO_2 - Y_2O_3 Solid Electrolyte after Aging*. Sol. Stat. Ion., 1981. **3-4**(Aug): S. 489-493.
227. T. Sato, T. Endo, M. Shimada, T. Mitsudome und N. Otabe, *Hydrothermal Corrosion of Magnesia-Partially-Stabilized Zirconia*. J. Mater. Sci., 1991. **26**(5): S. 1346-1350.
228. S. Lawson, *Environmental Degradation of Zirconia Ceramics*. J. Eur. Ceram. Soc., 1995. **15**(6): S. 485-502.
229. M. Herrmann, B. Seipel, J. Schilm, K.G. Nickel, G. Michael und A. Krell, *Hydrothermal corrosion of zirconia-toughened alumina (ZTA) at 200°C*. J. Eur. Ceram. Soc., 2005. **25**(10): S. 1805-1812.
230. F. Shojai und T.A. Mantyla, *Structural stability of yttria doped zirconia membranes in acid and basic aqueous solutions*. J. Eur. Ceram. Soc., 2001. **21**(1): S. 37-44.
231. F.F. Lange, G.L. Dunlop und B.I. Davis, *Degradation during Aging of Transformation-Toughened ZrO_2 - Y_2O_3 Materials at 250°C*. J. Am. Ceram. Soc., 1986. **69**(3): S. 237-240.
232. F.F. Lange, *Transformation-Toughened ZrO_2 - Correlations between Grain-Size Control and Composition in the System ZrO_2 - Y_2O_3* . J. Am. Ceram. Soc., 1986. **69**(3): S. 240-242.
233. T. Sato, S. Ohtaki und M. Shimada, *Transformation of Yttria Partially Stabilized Zirconia by Low-Temperature Annealing in Air*. J. Mater. Sci., 1985. **20**(4): S. 1466-1470.
234. B.E. Deal und A.S. Grove, *General Relationship for Thermal Oxidation of Silicon*. J. Appl. Phys., 1965. **36**(12): S. 3770.
235. L.U.J.T. Ogbuji und E.J. Opila, *A Comparison of the Oxidation-Kinetics of SiC and Si_3N_4* . J. Electrochem. Soc., 1995. **142**(3): S. 925-930.
236. L.U.J.T. Ogbuji, *Role of Si_2N_2O in the Passive Oxidation of Chemically-Vapor-Deposited Si_3N_4* . J. Am. Ceram. Soc., 1992. **75**(11): S. 2995-3000.
237. L.U.J.T. Ogbuji und M. Singh, *High-Temperature Oxidation Behavior of Reaction-Formed Silicon-Carbide Ceramics*. J. Mater. Res., 1995. **10**(12): S. 3232-3240.
238. K. Terauds, D.B. Marshall und R. Raj, *Oxidation of Polymer-Derived HfSiCNO up to 1600°C*. J. Am. Ceram. Soc., 2013. **96**(4): S. 1278-1284.
239. S. Modena, G.D. Soraru, Y. Blum und R. Raj, *Passive oxidation of an effluent system: The case of polymer-derived SiCO*. J. Am. Ceram. Soc., 2005. **88**(2): S. 339-345.
240. G. Chollon, *Oxidation behavior of ceramic fibers from the Si-C-N-O system and sub-systems*. Key Eng. Mater., 1999. **164-1**: S. 395-398.
241. R. Harshe, *Synthesis and Processing of Amorphous Si(Al)OC Bulk Ceramics: High Temperature Properties and Applications*. Promotion, TU Darmstadt, Darmstadt, 2004.
242. LabRAM-Series, www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/labrambo.pdf (Stand: 15.01.2015) von Horiba Jobin Yvon. 2014.
243. L.U.J.T. Ogbuji, *Effect of oxide devitrification on oxidation kinetics of SiC*. J. Am. Ceram. Soc., 1997. **80**(6): S. 1544-1550.
244. F.J. Norton, *Permeation of Gaseous Oxygen through Vitreous Silica*. Nature, 1961. **191**(478): S. 701-702.
245. L.U.J.T. Ogbuji, *The SiO_2 - Si_3N_4 Interface. 2. O_2 -Permeation and Oxidation Reaction*. J. Am. Ceram. Soc., 1995. **78**(5): S. 1279-1284.
246. D.J. Choi, D.B. Fischbach und W.D. Scott, *Oxidation of Chemically-Vapor-Deposited Silicon-Nitride and Single-Crystal Silicon*. J. Am. Ceram. Soc., 1989. **72**(7): S. 1118-1123.

247. K.L. Luthra, *Some New Perspectives on Oxidation of Silicon-Carbide and Silicon-Nitride*. J. Am. Ceram. Soc., 1991. **74**(5): S. 1095-1103.
248. H. Klemm, M. Herrmann und C. Schubert, *High temperature oxidation and corrosion of silicon-based non-oxide ceramics*. J. Eng. Gas Turb. Power, 2000. **122**(1): S. 13-18.
249. J.A. Costello und R.E. Tressler, *Oxidation Kinetics of Silicon Carbide Crystals and Ceramics In Dry Oxygen*. J. Am. Ceram. Soc., 1986. **69**(9): S. 674-681.
250. N.S. Jacobson, *Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments*. J. Am. Ceram. Soc., 1993. **76**(1): S. 3-28.
251. *Meyers Großes Taschenlexikon*. B.I. Taschenbuchverlag, 4. Auflage, 1992.
252. T. Mori, H. Yamamura, H. Kobayashi und T. Mitamura, *Formation Mechanism of ZrSiO₄ Powders*. J. Mater. Sci., 1993. **28**(18): S. 4970-4973.
253. Y. Kanno, *Thermodynamic and Crystallographic Discussion of the Formation and Dissociation of Zircon*. J. Mater. Sci., 1989. **24**(7): S. 2415-2420.
254. D. Mocaer, G. Chollon, R. Paillet, L. Filipuzzi und R. Naslain, *Si-C-N Ceramics with a High Microstructural Stability Elaborated from the Pyrolysis of New Polycarbosilazane Precursors .5. Oxidation-Kinetics of Model Filaments*. J. Mater. Sci., 1993. **28**(11): S. 3059-3068.
255. N.M. Rendtorff, L.B. Garrido und E.F. Aglietti, *Thermal behavior of Mullite-Zirconia-Zircon composites. Influence of Zirconia phase transformation*. J. Therm. Anal. Calorim., 2011. **104**(2): S. 569-576.
256. J.J. Pluth, J.V. Smith und J. Faber, *Crystal-Structure of Low Cristobalite at 10, 293 and 473 K - Variation of Framework Geometry with Temperature*. J. Appl. Phys., 1985. **57**(4): S. 1045-1049.
257. V. Raghavan und M. Cohen, *Solid-State Phase Transformations (Chapter 2)*. "Treatise on Solid State Chemistry" (Vol. 5), Hrsg.: N. B. Hannay, Plenum Press 1975: S. 233 - 282.
258. G. Parcianello, E. Bernardo und P. Colombo, *Low temperature synthesis of zircon from silicone resins and oxide nano-sized particles*. J. Eur. Ceram. Soc., 2012. **32**(11): S. 2819-2824.
259. E.C. Cortes, J.A.M. de la Fuente, J.M. Moreno, C.P. Perez, E.C. Cordoncillo und J.B.C. Castello, *Solid-solution formation in the synthesis of Fe-zircon*. J. Am. Ceram. Soc., 2004. **87**(4): S. 612-616.
260. R.A. Eppler, *Mechanism of Formation of Zircon Stains*. J. Am. Ceram. Soc., 1970. **53**(8): S. 457-58.
261. P. Tartaj, T. GonzalezCarreno, C.J. Serna und M. Ocana, *Iron zircon pigments prepared by pyrolysis of aerosols*. J. Sol. Stat. Chem., 1997. **128**(1): S. 102-108.
262. M. Ocana, A.R. Gonzalez-Elipe, M. Andres-Verges, P. Tartaj, C.J. Serna und V.M. Orera, *Preparation by hydrolysis of aerosols and colour properties of Cr-doped and Co-doped zircon powders*. J. Eur. Ceram. Soc., 1998. **18**(7): S. 821-830.
263. H.R. Chauke, P. Murovhi, P.E. Ngoepe, N.H. de Leeuw und R. Grau-Crespo, *Electronic Structure and Redox Properties of the Ti-Doped Zirconia (111) Surface*. J. Phys. Chem. C, 2010. **114**(36): S. 15403-15409.
264. U. Troitzsch und D.J. Ellis, *The ZrO₂-TiO₂ phase diagram*. J. Mater. Sci., 2005. **40**(17): S. 4571-4577.
265. R.W. Ricker und F.A. Hummel, *Reactions in the System TiO₂-SiO₂ - Revision of the Phase Diagram*. J. Am. Ceram. Soc., 1951. **34**(9): S. 271-279.
266. A.J. Feighery, J.T.S. Irvine, D.P. Fagg und A. Kaiser, *Phase relations at 1500°C in the ternary system ZrO₂-Y₂O₃-TiO₂*. J. Sol. Stat. Chem., 1999. **143**(2): S. 273-276.
267. H. Krischner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*. 4. Auflage, Vieweg-Verlag, Braunschweig, 1990.
268. E.B. Watson, D.A. Wark und J.B. Thomas, *Crystallization thermometers for zircon and rutile*. Contrib. Mineral. Petr., 2006. **151**(4): S. 413-433.
269. N.D. Tailby, A.M. Walker, A.J. Berry, J. Hermann, K.A. Evans, J.A. Mavrogenes, H.S. O'Neill, I.S. Rodina, A.V. Soldatov, D. Rubatto und S.R. Sutton, *Ti site occupancy in zircon*. Geochim. Cosmochim. Acta, 2011. **75**(3): S. 905-921.
270. T. Rouxel, M. Huger und J.L. Besson, *Rheological Properties of Y-Si-Al-O-N Glasses - Elastic-Moduli, Viscosity and Creep*. J. Mater. Sci., 1992. **27**(1): S. 279-284.
271. M.F. Ashby und D.R.H. Jones, *Werkstoffe 1: Eigenschaften, Mechanismen und Anwendungen*. . Hrsg. dt. Auflage: M. Heinzlmann, 3. Auflage, Elsevier-Verlag, München, 2006.
272. W.M. Yim und R.J. Paff, *Thermal-Expansion of AlN, Sapphire, and Silicon*. J. Appl. Phys., 1974. **45**(3): S. 1456-1457.

273. X.L. Wang, C.R. Hubbard, K.B. Alexander, P.F. Becher, J.A. Fernandezbaca und S. Spooner, *Neutron-Diffraction Measurements of the Residual-Stresses in Al₂O₃-ZrO₂ (CeO₂) Ceramic Composites*. J. Am. Ceram. Soc., 1994. **77**(6): S. 1569-1575.
274. P. Scardi, R. Dimaggio, L. Lutterotti und P. Maistrelli, *Thermal-Expansion Anisotropy of Ceria-Stabilized Tetragonal Zirconia*. J. Am. Ceram. Soc., 1992. **75**(10): S. 2828-2832.
275. Z. Li und R.C. Bradt, *Thermal-Expansion of the Cubic (3C) Polytype of SiC*. J. Mater. Sci., 1986. **21**(12): S. 4366-4368.
276. A. Elkind, M. Barsoum und P. Kangutkar, *Thermal-Expansion of Silicon-Carbide Monofilaments and Silicon-Carbide Borosilicate Composites*. J. Am. Ceram. Soc., 1992. **75**(10): S. 2871-2873.
277. R. Piat und E. Schnack, *Identification of coefficients of thermal expansion of pyrolytic carbon with different texture degrees*. Key Eng. Mater., 2003. **251-2**: S. 333-338.
278. R. Raj, *Separation of Cavitation-Strain and Creep-Strain during Deformation*. J. Am. Ceram. Soc., 1982. **65**(3): S. C46-C46.
279. A. Scarmi, G.D. Soraru und R. Raj, *The role of carbon in unexpected visco(an)elastic behavior of amorphous silicon oxycarbide above 1273 K*. J. Non-Cryst. Solids, 2005. **351**(27-29): S. 2238-2243.
280. J.C. Mauro, Y.Z. Yue, A.J. Ellison, P.K. Gupta und D.C. Allan, *Viscosity of glass-forming liquids*. P. Natl. Acad. Sci. USA, 2009. **106**(47): S. 19780-19784.
281. W. Kauzmann, *The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures*. Chem. Rev., 1948. **43**(2): S. 219-256.
282. H.J. Mcskimin, *Measurement of Elastic Constants at Low Temperatures by Means of Ultrasonic Waves - Data for Silicon and Germanium Single Crystals, and for Fused Silica*. J. Appl. Phys., 1953. **24**(8): S. 988-997.
283. J.L. Besson, G. Massouras, A. Bondanini, M. Huger, S. Hampshire, Y. Menke und H. Lemerrier, *On the glass transition domain in some M-SiAlON (M = Y or Ln) oxynitride glasses*. J. Non-Cryst. Solids, 2000. **278**(1-3): S. 187-193.
284. R.H. Doremus, *Viscosity of silica*. J. Appl. Phys., 2002. **92**(12): S. 7619-7629.
285. A.R. Boccaccini, S. Riaz und C. Moisescu, *On the viscosity of glass-crystal systems*. J. Mater. Sci. Lett., 2001. **20**(19): S. 1803-1805.
286. M. Günthner, T. Kraus, W. Krenkel, G. Motz, A. Dierdorf und D. Decker, *Particle-Filled PHPS Silazane-Based Coatings on Steel*. Int. J. Appl. Ceram. Tech., 2009. **6**(3): S. 373-380.
287. U. Zeigmeister, *Entwicklung einer oxidationsresistenten und mechanischen Schutzschicht für keramische Substrate*. Diplomarbeit, TU Darmstadt, Darmstadt 2003.
288. D.W. Schubert und T. Dunkel, *Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution*. Mater. Res. Innovat., 2003. **7**(5): S. 314-321.
289. D.B. Hall, P. Underhill und J.M. Torkelson, *Spin coating of thin and ultrathin polymer films*. Poly. Eng. Sci., 1998. **38**(12): S. 2039-2045.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1: Präkeramische Polymere mit den entsprechenden Polymer-abgeleiteten Keramiken (nach Colombo et al. [18])	5
Abbildung 3.2: Synthese Silicium-basierter präkeramischer Polymere ausgehend von Alkylchlorsilanen (nach Riedel et al. [17]).....	5
Abbildung 3.3: Modell der Nanostruktur einer SiOC-basierten Keramik nach Papendorf et al. [74].....	8
Abbildung 3.4: Das Ellingham Diagramm gibt die thermodynamische Energie (z.B. $2C + O_2 \rightarrow 2CO$) einer Teilreaktion an. Der Schnittpunkt zweier Reaktionsgeraden ist die Temperatur, ab der eine carbothermische Reduktion der oxidischen Systeme durch die Oxidation des freien Kohlenstoffs eintritt. Während bestimmte Oxide (z.B. SnO_2 , Fe_2O_3) unter üblichen Pyrolysebedingungen (gekennzeichnet durch die blaue Schattierung) bereits reduziert werden, schneiden sich die CO- und die ZrO_2 -Bildungsgerade ($Zr + O_2 \rightarrow ZrO_2$) bis 1400°C nicht. Daher werden für SiZrOC- und SiZrCNO-Precursoren ZrO_2 -Ausscheidungen erwartet [77].	9
Abbildung 4.1: Keramischer SiOC/ ZrO_2 -Nanokomposit SiZrOC1 nach dem Heißpressen (a) als Platte sowie (b) in Form zugeschnittener und geschliffener keramischer Stäbchen.....	17
Abbildung 4.2: Geometrie eines Vickers-Eindrucks und von Palmqvist-Rissen (nach Munz et al. [99]) (a) mit Sicht auf die Probenoberfläche und (b) mit Darstellung aus Querschliffsicht.....	26
Abbildung 4.3: Messaufbau des Belastungsdilatometer mit Heizofen [101].....	28
Abbildung 4.4: Autoklaven mit Tefloneinsatz.	29
Abbildung 4.5: Vier-Punkt-Messgeometrie nach van der Pauw zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.	30
Abbildung 5.1: Mögliche Reaktionen des Zirkonium <i>n</i> -propoxids mit den N-H- und Si-H-Gruppen des Polysilazans HTT1800.	33
Abbildung 5.2: FTIR-Spektren des Polysilazans HTT1800 und der Zirkonium <i>n</i> -propoxid-modifizierten SiZrCNO-Precursoren.	34
Abbildung 5.3: (a) 1H -NMR und (b) ^{29}Si -NMR Spektren des Polysilazans HTT1800 und der Zirkonium <i>n</i> -propoxid-modifizierten SiZrCNO-Precursoren.	34
Abbildung 5.4: TG- und DTG-Kurven während der Polymer-Keramik-Umwandlung (a) für das Polysilazan HTT1800 und (b) für den mit Zirkonium <i>n</i> -propoxid-modifizierten SiZrCNO1-Precursor.....	36
Abbildung 5.5: (a-d) Die TG- und die QMID-Ionenstrom-Kurven (QMID – quasi multiple ion detection) des SiZrCNO1-Precursors beschreiben die Entwicklung flüchtiger Substanzen während der Polymer-Keramik-Umwandlung zu einem SiCN/ ZrO_2 -Nanokomposit; (a + b) Ethan- und Alkylamin-Fragmente, (b) Amin-Fragmente, (c) Ammoniak- ($m/z = 17$), Wasser- ($m/z = 18$), Propen-Fragmente ($m/z = 41/42$) sowie (d) Wasserstoff- ($m/z = 2$), Methan- ($m/z = 14-16$) und Ethan- ($m/z = 27-28$) Fragmente.....	37
Abbildung 5.6: Hellfeldaufnahme der SiZrCNO1-Keramik mit diffus-elastisch gestreutem Beugungsmuster.....	39
Abbildung 5.7: Raman-Messungen der ternären SiCN-Keramik und der keramischen SiCN/ ZrO_2 -Nanokomposite.	40
Abbildung 5.8: Temperaturabhängige Phasenentwicklung der ternären Polysilazan-abgeleiteten SiCN-Keramik mittels ex-situ- XRD nach Auslagerung der Proben bei den angegebenen Temperaturen und Atmosphären.....	43
Abbildung 5.9: Temperaturabhängigkeit der Freien Reaktionsenthalpie für mögliche Reaktionen der SiCN/ ZrO_2 -Nanokomposite während der Hochtemperaturauslagerungen basierend auf Tabelle 5.6. Die Pyrolyse- (1100°C) und die Auslagerungstemperaturen (1400°C, 1600°C) sind in der Graphik durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.	45
Abbildung 5.10: TEM-Hellfeldaufnahmen des SiCN/ ZrO_2 -Komposits SiZrCNO1 nach der 1400°C-Auslagerung in Argonatmosphäre. (a) Die tetragonalen ZrO_2 -Ausscheidungen sind homogen in der größtenteils amorphen SiCN-Matrix verteilt. (b) Lokal jedoch kristallisiert die Matrix. Hier zeigt die Elektronenbeugung die Kristallisation von β - Si_3N_4 an.....	46
Abbildung 5.11: Phasenseparierte SiCN-Matrix des SiCN/ ZrO_2 -Nanokomposits SiZrCNO1 nach Auslagerung bei 1400°C in Ar.....	47

Abbildung 5.12: Temperaturabhängige Phasenentwicklung der SiCN/ZrO ₂ -Nanokomposite am Beispiel des SiZrCNO1-Komposits mittels XRD nach Auslagerungen (a) in Argon- oder (b) in Stickstoffatmosphäre.	48
Abbildung 5.13: Temperaturabhängige Phasenentwicklung des Zirkonium <i>n</i> -propoxid-modifizierten Polysilazans. Durch die Pyrolyse entsteht ein SiCN/ZrO ₂ -Nanokomposit, der bei höheren Temperaturen während der Auslagerungen in starker Abhängigkeit der Atmosphäre in hochtemperaturstabile keramische SiC/ZrC _x N _{1-x} - (in Argonatmosphäre) oder Si ₃ N ₄ /ZrC _x N _{1-x} -Komposit (in Stickstoffatmosphäre) umwandelt.	49
Abbildung 5.14: TEM-Hellfeldaufnahmen des in Argonatmosphäre hergestellten SiC/ZrC-1 Komposits. (a) Die Partikelgröße liegt in einem Bereich von 250 – 500 nm, (b) vereinzelt finden sich jedoch deutlich größere Partikel.	54
Abbildung 5.15: Röntgenbeugungs-Pulverdiagramm des monolithischen keramischen Si ₃ N ₄ /ZrC _{0,46} N _{0,54} -Komposits.	58
Abbildung 5.16: Gefüge des Si ₃ N ₄ /ZrC _{0,46} N _{0,54} -Komposits (a) im SE-Modus und (b) im BSE-Modus.	58
Abbildung 5.17: Die poröse Mikrostruktur des SiC/ZrC-1 Komposits (a) im SE- und (b) im BSE-Modus. Im Vergleich dazu die dichtere Mikrostruktur des SiC/ZrC-2 Komposits (c) im SE- und (d) im BSE-Modus.	64
Abbildung 5.18: FTIR-Spektren des PMS und der Zirkonium <i>n</i> -propoxid-modifizierten SiZrOC-Precursoren (a) im gesamten Spektralbereich und (b) in einem vergrößerten Bereich mit der zusätzlichen Si-O-Zr Bande bei etwa 950 cm ⁻¹	66
Abbildung 5.19: (a) Molekulare Struktur des Wacker Belsil® PMS MK und (b) mögliche Vernetzungsreaktionen des PMS. (c) Das Zirkonium <i>n</i> -propoxid-modifizierte PMS kann zusätzlich unter Abspaltung von 1-Propanol vernetzen.	66
Abbildung 5.20: (a,b) REM-Untersuchungen an einem Querschliff des heißgepressten SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposits SiZrOC1.	67
Abbildung 5.21: XRD des heißgepressten ternären SiOC und der SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposite.	68
Abbildung 5.22: ²⁹ Si MAS-NMR Spektren des ternären SiOC und des SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposits SiZrOC1.	69
Abbildung 5.23: Mikrostruktur des heißgepressten ternären SiOC. Segregierter Kohlenstoff findet sich (a) an den Rändern eines ursprünglichen SiOC-Partikels und (b) im Inneren eines SiOC-Partikels.	71
Abbildung 5.24: Mikrostruktur des heißgepressten SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposits SiZrOC1.	73
Abbildung 5.25: Hochauflösende TEM-Aufnahmen des SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposits SiZrOC1. (a) Die Präsenz von segregiertem Kohlenstoff (Aspektverhältnis ca. 5 – 10) in der Nähe eines größeren ZrO ₂ -Partikels wird durch den Pfeil angezeigt. (b) Ein SiC-Nanokristall mit einem Durchmesser von ungefähr 10 nm. Die Vergrößerung im eingerahmten Bereich zeigt ein Inverse Fast Fourier Transform (IFFT) Bild. Am oberen Bildbereich befindet sich ein spärlicher ZrO ₂ -Partikel.	74
Abbildung 5.26: Temperaturabhängige Phasenentwicklung des ternären SiOC durch Auslagerungen in Argonatmosphäre (a) im Materialinneren sowie (b) an den Probenoberflächen (direkter Kontakt zur Atmosphäre) und an der Auflagefläche.	76
Abbildung 5.27: Temperaturabhängige Phasenentwicklung der SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposite durch die Auslagerungen in Argonatmosphäre (a) im Materialinneren, (b) an den Probenoberflächen in direktem Kontakt zur Atmosphäre und (c) an der Auflagefläche. (d) Die verschiedenen Farben an den Probenoberflächen und der Auflagefläche des SiZrOC1-Komposits deuten bereits eine unterschiedliche Phasenentwicklung an. Die Proben waren für die Auslagerungen unterschiedlich groß.	78
Abbildung 5.28: ZrO ₂ -SiO ₂ -Phasendiagramm nach Buttermann und Foster [126].	79
Abbildung 5.29: Oberflächenspezifischer Massenverlust in Abhängigkeit der Temperatur und der Korrosionsdauer für (a) das ternäre SiOC und (b) für den SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposit SiZrOC1. Die mit Hilfe der linearen Ausgleichsgeraden bestimmten Korrosionsraten <i>k</i> _{Korr} finden sich in Tabelle 5.16.	84
Abbildung 5.30: Arrhenius-Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergien der hydrothermalen Korrosion für das ternäre Siliciumoxycarbid und für den SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposits SiZrOC1.	86
Abbildung 5.31: Oberflächenspezifischer Verlust des Siliciums <i>Q</i> _{Si} in Abhängigkeit der Korrosionsdauer (a) für das ternäre SiOC und (b) für den SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposit SiZrOC1.	89

Abbildung 5.32: Phasenänderungen durch hydrothermale Korrosion an den Probenoberflächen analysiert mittels XRD (a) für das ternäre SiOC und (b) für den SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposit SiZrOC1.	90
Abbildung 5.33: Einfluss der hydrothermalen Korrosion auf die Probenoberflächen untersucht mittels REM im SE-Modus (a,b) für das ternäre SiOC und (c,d) für den SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposit SiZrOC1.....	91
Abbildung 5.34: (a) Oxidationsverhalten des ternären SiOC bei 1400°C mit kurzzeitigem Massenverlust und anschließender Massenzunahme. (b) Durch Auftragung der quadrierten spezifischen Massenzunahme in Abhängigkeit der Oxidationsdauer zeigt sich, dass die Oxidationskinetik über einen längeren Zeitraum parabolisch beschrieben werden kann. Die Steigung der linearen Ausgleichsgeraden ist die parabolische Oxidationsrate.....	95
Abbildung 5.35: Cristobalit-Kristallisation an den Probenoberflächen der ternären SiOC-Keramik während der Oxidation an Luft bei (a) 1400°C und (b) bei 1500°C.....	96
Abbildung 5.36: Uneinheitliches Oxidationsverhalten des ternären SiOC bei 1500°C.	96
Abbildung 5.37: REM-Untersuchungen der Probenoberfläche des bei 1500°C oxidierten ternären SiOC. (a) Nach 2 h finden sich Kristallite, Blasen und Risse. (b) Mit zunehmender Oxidationsdauer verstärkt sich die Rissbildung (5 h), (c) so dass eine Struktur aus zahlreichen Einzelstücken resultiert (100 h). (d) Zudem deutet sich ein lokales Aufschmelzen der Oberflächen an (100 h).	97
Abbildung 5.38: Raman-Spektren der Probenoberfläche des bei 1500°C oxidierten ternären SiOC in Abhängigkeit der Oxidationszeit im Vergleich zu dem heißgepressten SiOC.....	98
Abbildung 5.39: Oberflächenspezifische Massenänderung bei 1400°C durch die Oxidation (a) für die SiZrOC1- und (c) für die SiZrOC2-Keramik sowie das damit verbundene parabolische Oxidationsverhalten (b) der SiZrOC1- und (d) SiZrOC2-Keramik.	104
Abbildung 5.40: Phasenentwicklung der SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposite (SiZrOC1: a, c, e und SiZrOC2: b, d, f) an den Probenoberflächen während der Oxidation in Abhängigkeit der Oxidationsdauer und -temperatur.....	105
Abbildung 5.41: Raman-Messungen zur Phasenentwicklung an den Probenoberflächen des SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposits SiZrOC1 in Folge der Oxidation bei 1500°C.	106
Abbildung 5.42: Exemplarisches Oxidationsverhalten des SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposits SiZrOC2 bei 1500°C (in Luftatmosphäre).....	107
Abbildung 5.43: REM-Untersuchungen an den Probenoberflächen des SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposits SiZrOC2, der bei 1500°C (a,b) 5 h und (c,d) 100 h oxidiert wurde.	109
Abbildung 5.44: Kinetik der Zirkonbildung an den Probenoberflächen der SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposite während der Oxidation bei 1500°C an Luftatmosphäre im Vergleich zur Kinetik eines äquimolaren α -SiO ₂ *ZrO ₂ -Precursors von Tartaj et al., der den SiZrOC-Precursoren chemisch ähnlich ist und an Luft calciniert wurde [91].	113
Abbildung 5.45: Bestimmung der Zeitexponenten der SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposite gemäß der empirischen Bildungskinetik.	115
Abbildung 5.46: Phasendiagramme (a) für SiO ₂ -TiO ₂ nach Ricker et al. [265] und (b) für ZrO ₂ -TiO ₂ nach Troitzsch et al. [264].	117
Abbildung 5.47: Phasenzusammensetzung des Titan-haltigen SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposits SiZrTiOC nach Heißpressen (HP) und nach Auslagerung in Argonatmosphäre bei 1600°C.....	118
Abbildung 5.48: (a) Zeitabhängige oberflächennahe Phasenentwicklung des Titan-haltigen SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposits SiZrTiOC durch die Oxidation bei 1300°C. (b) Die Phasenzusammensetzung an der Oberfläche und im Materialinneren des Titan-haltigen Komposits SiZrTiOC im Vergleich zu der des Titan-freien Komposits SiZrOC2 nach 50 h Oxidation bei 1300°C.	120
Abbildung 5.49: (a) Vergleich der Zirkonbildungskinetik des Titan-haltigen SiZrTiOC- (1300°C) und des Titan-freien SiZrOC2- (1500°C) SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposit in oxidativer Atmosphäre. (b) Bestimmung des Zeitexponenten n der SiZrTiOC-Keramik basierend auf der empirischen Bildungskinetik.....	120
Abbildung 5.50: (a) Oxidationsverhalten des Titan-haltigen SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposits bei 1500°C und (b) mittels XRD bestimmte Phasenentwicklung an der Probenoberfläche des Komposits.....	121
Abbildung 5.51: REM-Aufnahmen des bei 1500°C in Luftsauerstoff oxidierten Titan-haltigen SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposits nach 10 h Oxidation. (a-c) Die Probenoberfläche zeigt mikrometergroße Kristalle, die als Zirkon	

betrachtet werden. (d) Der oxidierte Bereich erstreckt sich einige hundert Mikrometer in das Material. (e,f) Der oxidierte Bereich ist porös.....	122
Abbildung 5.52: Relative thermische Längenausdehnung des ternären SiOC und der SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposite.	125
Abbildung 5.53: Kriechkurven des SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposits SiZrOC1 bei 1100°C für unterschiedliche Lasten.	129
Abbildung 5.54: Viskosität des SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposits SiZrOC1 im Vergleich zu der des ternären SiOC und eines SiOC/HfO ₂ -Nanokomposits SiHfOC als Funktion der Temperatur (siehe Papendorf et. al [74]). Durch die Modifizierung des ternären SiOC nimmt die Viskosität ab. Die schwarz durchgezogene Linie stellt die Temperaturentwicklung der Viskosität von SiOC aus der Literatur dar, während die gestrichelte Linie die Viskositätsentwicklung von reinem amorphem Silica beschreibt. Die Viskosität des SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposits SiZrOC1 liegt zwischen diesen beiden Grenzfällen.	131
Abbildung 5.55: Temperaturabhängigkeit des E-Moduls für den SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposit SiZrOC1.	132
Abbildung 5.56: Arrhenius-Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des Kriechens für den SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposit.	133
Abbildung 5.57: (a) REM-Aufnahme einer vernetzten PMS-Schicht, deren Lösung mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 3000 U min ⁻¹ aufgebracht wurde. (b) Während der Pyrolyse zerbricht die Schicht in zahlreiche keramische SiOC-Einzelstücke.	137
Abbildung 5.58: Nanokristallines ZrO ₂ -Pulver.	138
Abbildung 5.59: REM-Aufnahmen einer vernetzten polymeren 30ZrO ₂ /PMS-Schicht mit dem 30 Vol% ZrO ₂ -Gehalt. Die Lösung wurde mit 4000 U min ⁻¹ aufgebracht. Die Aufnahmen zeigen (a) die Oberfläche der Schicht und (b) die Schichtdicke.	139
Abbildung 5.60: REM-Aufnahmen einer keramischen SiOC/ZrO ₂ -Kompositschicht (30 Vol% ZrO ₂ -Gehalt) zeigen die Abnahme der Schichtdicke mit zunehmender Spin-Coating Rotationsgeschwindigkeit (a) von 2000 U min ⁻¹ (b) auf 4000 U min ⁻¹	140
Abbildung 5.61: REM-Aufnahmen einer keramischen SiOC/ZrO ₂ -Kompositschicht basierend auf einer Lösung mit 30 Vol% ZrO ₂ -Gehalt. Die Lösung wurde mittels Spin-Coating mit 4000 U min ⁻¹ aufgebracht. (a) Die SiOC/ZrO ₂ -Schicht ist frei von Makrorissen oder -defekten, (b) Mikrorisse lassen sich jedoch nicht vermeiden. (c) Die Schicht zeigt durch die ZrO ₂ -Agglomerate eine gewisse Rauigkeit. (d) Aufgrund eines unwesentlichen Phasenkontrasts im BSE-Modus wird abgesehen von den Agglomerationen von einer relativ homogenen Verteilung der ZrO ₂ -Partikel ausgegangen. (e,f) ZrO ₂ -Agglomerate sind bevorzugte Stellen für eine Rissbildung, von denen ausgehend feine Mikrorisse radial in die Schicht verlaufen.	143
Abbildung 6.1: Untersuchte Eigenschaften Polymer-abgeleiteter keramischer SiCN/ZrO ₂ - und SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposite an drucklos oder druck-unterstützt hergestellten Proben. Erste Ergebnisse existierten bereits zu Beginn (oberhalb der gestrichelten Linie). Die Untersuchungen unterhalb der gestrichelten Linie werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt. Zudem werden mögliche Anwendungen der Komposite aufgezeigt.	144

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Pyrolyseprogramm der SiCN- und SiZrCNO- sowie der SiOC- und SiZrCO-Precursoren.....	15
Tabelle 4.2: Heißpressprogramm zur Herstellung der keramischen SiOC- und SiOC/ZrO ₂ -Monolithe.....	17
Tabelle 4.3: Heißpress-Temperaturprogramm der keramischen SiC/ZrC _x N _{1-x} oder Si ₃ N ₄ /ZrN _{1-x} C _x Komposite.....	18
Tabelle 4.4: Zusammensetzung der SiOC/ZrO ₂ Beschichtungslösungen.....	19
Tabelle 4.5: Auslagerungsprogramm zur Untersuchung der Hochtemperaturstabilität der SiCN-, SiCN/ZrO ₂ -, SiOC- und SiCN/ZrO ₂ -basierten Keramiken.	24
Tabelle 5.1: Relative Intensitäten (rel. Int.) der N-H, Si-H und der Vinyl-Banden mit Bezug auf die Methylgruppe in den FTIR-Spektren. Die Intensitätsabnahme der jeweiligen Bande durch die Modifizierung mit Zirkonium <i>n</i> -propoxid wird auf das unbehandelte Polysilazan HTT1800 bezogen.....	35
Tabelle 5.2: Relative Intensitäten (rel. Int.) der N-H, Si-H und der Vinyl-Gruppen mit Bezug auf die Methylgruppe in den ¹ H-NMR Spektren. Die Intensitätsabnahme der jeweiligen Bande durch die Modifizierung mit Zirkonium <i>n</i> -propoxid wird auf das unbehandelte Polysilazan HTT1800 bezogen.	35
Tabelle 5.3: Keramische Ausbeute Y _{TG} (gemäß der TG-Kurven), archimedische Dichte ρ _{arch.} und offene Porosität P _{op} der SiCN-basierten Keramiken,	38
Tabelle 5.4: Mittels Elementaranalyse (EA) bestimmte elementare Zusammensetzung der ternären SiCN-Keramik, der SiCN/ZrO ₂ -Nanokomposite und des SiZrCNO1-Komposits, der bei 1400°C und 1600°C in Stickstoff- oder Argonatmosphäre ausgelagert wurde. Basierend auf diesen Daten wird die Phasenzusammensetzung der Keramiken abgeschätzt. Die Phasenzusammensetzung des bei 1600°C ausgelagerten SiZrCNO1-Komposits wurde zusätzlich mittels Röntgenbeugung und Rietveld-Verfeinerung (XRD) bestimmt. Der molare Anteil des Elements i pro Siliciumatom wird durch n _i gekennzeichnet.	41
Tabelle 5.5: Phasenzusammensetzung der ternären SiCN-Keramik und der SiCN/ZrO ₂ -Nanokomposite in Gewichts- und Volumenanteilen unter Vernachlässigung der Porosität.	41
Tabelle 5.6: Mögliche Zersetzungsreaktionen der SiCN/ZrO ₂ -Nanokomposite während der Hochtemperaturauslagerungen. Nach den Ausgleichsgeraden werden die Reaktionen ab der Starttemperatur T _{Start} thermodynamisch günstig (Δ _R G ≤ 0). Die Ausgleichsgeraden basieren auf Datensätzen der JANAF-Tabellen [119].	45
Tabelle 5.7: Massenverlust des ternären SiCN und der SiCN/ZrO ₂ -Nanokomposite nach Auslagerungen bei 1400°C und 1600°C in Argon- oder Stickstoffatmosphäre.	49
Tabelle 5.8: Phasenzusammensetzung der keramischen Si ₃ N ₄ /ZrN _{1-x} C _x - (in Stickstoffatmosphäre) und SiC/ZrC _x N _{1-x} -Komposite (in Argonatmosphäre), die während der Auslagerungen der SiCN/ZrO ₂ -Nanokomposite bei 1600°C entstehen. Die Ergebnisse basieren auf Elementaranalysen (EA) oder auf Rietveld-Verfeinerungen (XRD). Bei der Zusammensetzung nach der Elementaranalyse wird eine formale Elementzuordnung ähnlich wie für die SiCN/ZrO ₂ -Nanokomposite durchgeführt [66]. Für die Si ₃ N ₄ /ZrC _x N _{1-x} -Komposite wird Stickstoff Silicium (Si ₃ N ₄) und dem ZrC _x N _{1-x} zugeordnet, bevor ZrC _x N _{1-x} stöchiometrisch mit Kohlenstoff angereichert wird. Der Rest ist freier Kohlenstoff. Für die SiC/ZrC _x N _{1-x} -Komposite wurde ein Gleichungssystem aufgestellt. Die Rietveld-Verfeinerungen bestimmen die ZrC _x N _{1-x} -Zusammensetzung anhand des verfeinerten Gitterparameters a ₀ und die durchschnittlichen Kristallitgrößen. In den Klammern (°) ist die Bezeichnung der SiCN/ZrO ₂ -Nanokomposite vor der Auslagerung angegeben.	52
Tabelle 5.9: Archimedische Dichte, offene Porosität und Phasenzusammensetzung des Si ₃ N ₄ /ZrN-Komposits.....	57
Tabelle 5.10: Vickers-Härte H _V , Eindruck-Bruchzähigkeit K _{IC-If} , Eindrucks-Diagonale d und Defektlänge c eines Vickers-Eindrucks (nach Abbildung 4.2) für den Si ₃ N ₄ /ZrN-Komposit. Das Kriterium c/a ≤ 3,5 für das Vorliegen von Palmqvist-Rissen wird erfüllt.....	60
Tabelle 5.11: Archimedische Dichte, offene Porosität, ZrC _x N _{1-x} -Zusammensetzung, kristalline Phasenzusammensetzung (d.h. ohne offene Porosität) und elektrische Leitfähigkeit der SiC/ZrC _x N _{1-x} -Komposite.	62
Tabelle 5.12: Archimedische Dichte, offene Porosität und mittels Rietveld-Verfeinerung abgeschätzte Partikelgröße der tetragonalen ZrO ₂ -Ausscheidungen für die SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposite im Vergleich zur ternären SiOC-Keramik.	67

Tabelle 5.13: Elementare Zusammensetzung des ternären SiOC und der SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposite. Basierend auf diesen Daten wurde nach einem Schema stöchiometrischer Phasen eine Phasenzusammensetzung des ternären SiOC und der SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposite formal ermittelt, die zusätzlich in Gewichts- und Volumenverhältnissen angegeben sind.	72
Tabelle 5.14: Massenverlust (Δm) sowie Schrumpfung der Längsseite (Δl) und der Seitenflächen (ΔA) für das ternäre SiOC und für die SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposite durch Auslagerungen in Argonatmosphäre.....	75
Tabelle 5.15: Oberflächenspezifischer Massenverlust (mg cm^{-2}) der ternären SiOC-Keramik und des SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposits SiZrOC1 durch hydrothermale Korrosion in Abhängigkeit der Korrosionstemperatur und –dauer.	84
Tabelle 5.16: Korrosionsraten $k_{\text{kor.}}$ des ternären SiOC und des SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposit SiZrOC1. Die Rate des ternären SiOC von $127,9 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bei 250°C wird aufgrund der Sättigung der wässrigen Lösung mit Silicium (bzw. mit Kieselsäure) anhand des Massenverlusts nach 25 h abgeschätzt. Ohne Berücksichtigung der Sättigung ergibt sich eine deutlich geringere Rate von $6,5 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (*: Messung bei Sättigung).....	85
Tabelle 5.17: Aktivierungsenergien (E_a) der hydrothermalen Korrosion für das ternäre SiOC und für den SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposit SiZrOC1 im Vergleich mit anderen Gläsern und Keramiken. Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie des ternären SiOC wird die abgeschätzte Korrosionsrate bei 250°C nach 25 h verwendet....	86
Tabelle 5.18: Der Vergleich der experimentell ermittelten ($\Delta m_{\text{exp.}}$) und der berechneten ($\Delta m_{\text{ber.}}$) Massenverluste des SiOC/ZrO ₂ -Komposits SiZrOC1 verdeutlicht den stabilisierenden Effekt der ZrO ₂ -Nanopartikel. Es wird angenommen, der SiOC-Anteil des Komposits korrodiere mit den Raten des ternären SiOC. Der Massenverlust bei 250°C des ternären SiOC wird mit der nach 25 h abgeschätzten Korrosionsrate von $127,9 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ berechnet.	88
Tabelle 5.19: Parabolische Oxidationsraten SiOC-basierter Keramiken als Nettogewichtszunahmeraten $k_{p/m}$ oder als Schichtdickenwachstumsraten $k_{p/s}$. Die stark unterschiedlichen Oxidationsraten der SiAlOC-Keramiken von R. Harshe lassen sich auf unterschiedliche Pyrolysetemperaturen zurückführen: a) 1100°C und b) 1300°C	100
Tabelle 5.20: Die parabolische Oxidationsrate des ternären SiOC im Vergleich zu Oxidationsraten von Siliciumcarbid oder -nitrid. In der Originalliteratur angegebene Schichtdickenwachstumsraten $k_{p/s}$ werden mit Hilfe der Faktoren von Luthra in Nettogewichtszunahmeraten $k_{p/m}$ umgerechnet [247], um näherungsweise einen Vergleich zu ermöglichen. Durch Umrechnung erhaltene Nettogewichtszunahmeraten sind mit einem Sternchen (*) gekennzeichnet.....	101
Tabelle 5.21: Koeffizient γ , Volumenanteil des Silicas $\text{Vol\%}_{\text{SiO}_2}$, molare Stoffmenge n_{Zr} von Zirkonium im Vergleich zu Silicium und der nach Gleichung 5.37 resultierende Korrekturfaktor $C_{\text{kor.}}$, um den die parabolischen Oxidationskonstanten der SiOC-basierten Keramiken korrigiert werden.	111
Tabelle 5.22: Vergleich der experimentell bestimmten parabolischen Oxidationskonstanten $k_p(\text{exp.})$ mit den um den Korrekturfaktor $C_{\text{kor.}}$ korrigierten Raten $k_p(\text{kor.})$	111
Tabelle 5.23: Thermischer Ausdehnungskoeffizient α der SiOC-basierten Keramiken. Die experimentellen Werte $\alpha_{\text{exp.}}$ sind den nach der Mischungsregel berechneten Koeffizienten $\alpha_{\text{ber.}}$ gegenübergestellt.	126
Tabelle 5.24: Axiale Kriechraten ϵ_z des ternären SiOC* (*Daten von Papendorf, Linck et al. [74]) und des SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposits SiZrOC1.....	129
Tabelle 5.25: Experimentelle Spannungsexponenten m des ternären SiOC (*Daten von Papendorf, Linck et al. [74]) und des SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposits SiZrOC1.....	130
Tabelle 5.26: Glasübergangstemperatur T_g des SiOC/ZrO ₂ -Nanokomposits SiZrOC1 im Vergleich zu ternärem SiOC* und zu einem SiOC/HfO ₂ -Nanokomposit* (*Daten von Papendorf et al. [74]) gemäß der Definition der Viskosität von $10^{12,6} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ an der Glasübergangstemperatur T_g aus den Kriechexperimenten oder aus der temperaturabhängigen Messung des E-Moduls.	132
Tabelle 5.27: Die PMS/ZrO ₂ -Mischungen und die daraus berechneten resultierenden Phasenzusammensetzungen der keramischen SiOC/ZrO ₂ -Komposite in Gewichts- und Volumenanteilen. Bei der Berechnung wird die keramische Ausbeute des PMS von 86 % zu Grunde gelegt, während das nanokristalline ZrO ₂ -Pulver als inerter Füllstoff betrachtet wird.....	141

Abkürzungsverzeichnis

ATR	Attenuated total reflection	Abgeschwächte Totalreflexion
BSE	Back Scattered Electrons	Rückstreuelektronen
C _{free}	Free carbon	Freier (bzw. segregierter) Kohlenstoff
CTE	Coefficient of Thermal Expansion	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
CVD	Chemical Vapor Deposition	Chemische Gasphasenabscheidung
DAAD		Deutscher Akademischer Austausch Dienst
DTG	Differential thermogravimetry	Differentielle Thermogravimetrie
E-Modul	Youngs modulus	Elastizitätsmodul
EA	Elemental analysis	Elementaranalyse
EBC	Environmental barrier coating	Schutzschicht vor Umwelteinflüssen
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy	Elektronenenergieverlustspektroskopie
Glg.		Gleichung
FAST	Field-Assisted Sintering Technology	Feldunterstützte Sinter-Technologie
FTIR	Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy	Fourier-Transformierte Infrarot Spektroskopie
HIP	Hot-Isostatic Pressed	Heißisostatisch-gepresst
Hrsg.		Herausgeber
HP		Heißgepresst
HT		Hochtemperatur
HV	Hardness Vickers	Vickershärte
ICP	Inductively Coupled Plasma	Induktiv gekoppeltes Plasma
MAS	Magic-Angle Spinning	Rotation um magischen Winkel
MEMS	Microelectromechanical Sensors	Mikroelektronische Sensoren
MS	Mass Spectroscopy	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	Kernspinresonanzspektroskopie
OES	Optical emission spectrometry	Optische Emissionsspektrometrie
PDC	Polymer-derived Ceramics	Polymer-abgeleitete Keramiken
PDF	Powder Diffraction File	Pulverbeugungsdatei
PMS	Polymethylsilsesquioxane	Polymethylsilsesquioxan
PVD	Physical Vapor Deposition	Physikalische Gasphasenabscheidung
PSZ	Partially Stabilized Zirconia	Teils-stabilisiertes ZrO ₂
QMID	Quasi Multiple Ion Detection	Vielfach-Quasimolekülonen-Detektion
SAED	Selected Area Electron Diffraction	Feinbereichsbeugung
SE	Secondary Electron	Sekundärelektronen
SiC	Silicon carbide	Siliciumcarbid
SiCN	Silicon carbonitride	Siliciumcarbonitrid
SiOC	Silicon oxycarbide	Siliciumoxycarbid
Si ₃ N ₄	Silicon nitride	Siliciumnitrid
REM	Scanning Electron Microscopy	Rasterelektronenmikroskopie
TBC	Thermal Barrier Coating	Thermische Barrierschutzschicht
TEM	Transmission Electron Microscopy	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethyl orthosilicate	Tetraethylorthosilikat
TG	Thermogravimetry	Thermogravimetrie
TGA	Thermogravimetry analyses	Thermogravimetrische Analyse
TZP	Tetragonal Zirconia Polycrystals	Tetragonale ZrO ₂ Polykristalle
UHTC	Ultra-High Temperature Ceramic	Ultrahochtemperatur-stabile Keramik
VIF	Vickers Indentation Fracture	Vickers Eindruck-Rißzähigkeit
XRD	X-ray Diffraction	Röntgenbeugung
YSZ	Yttria Stabilized Zirconia	Yttriumoxid-stabilisiertes ZrO ₂

$\text{Zr}(\text{acac})_2$	Zirkonium(IV) acetylacetonat	Zirkonium(IV) acetylacetonat
$\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$	Zirkonium carbonitrid	Zirkoniumcarbonitrid
ZrO_2	Zirkoniumdioxide	Zirkoniumdioxid
$\text{Zr}(\text{O}^n\text{Pr})_4$	Zirkonium(IV) n-propoxide	Zirkonium(IV) n-propoxid

Verwendete Symbole

a	Gitterparameter des $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ / nm
a	Halbe Eindrucksdiagonale eines Vickers-Eindrucks / m
A	Fläche / m^2
α	Thermischer Ausdehnungskoeffizient / K^{-1}
α	Gebildeter Phasenanteil des Zirkons (JMAK-Gleichung)
B	Probenbreite / m
c	Defektlänge eines Vickers-Eindrucks / m
γ	Molanzahl molekularen Sauerstoffs zur Erzeugung von 1 mol SiO_2
d	Eindrucksdiagonale eines Vickers-Eindrucks / m
d_{ZrO_2}	Partikelgröße der tetragonalen ZrO_2 -Nanopartikel / nm
D	Probendurchmesser / m
δ	Abstand Elektrode – Probenrand / m
E	Elastizitätsmodul / GPa
E_a	Aktivierungsenergie / kJ mol^{-1}
$\dot{\epsilon}$	Kriechrate / s^{-1}
ϵ_a	Dehnung durch Verdichtung
ϵ_c	Kriechdehnung
ϵ_t	Transversale Dehnung
$\epsilon_{x,y,z}$	Axiale Kriechdehnung in x, y oder z-Richtung
F	Kraft / N
f_g	harmonische Schwingung / Hz
$\Delta_f G$	Gibb'sche Freie Reaktionsenthalpie / J mol^{-1}
$\Delta_b G$	Gibb'sche Freie Bildungsenthalpie / J mol^{-1}
H	Probenhöhe oder Schichtdicke / m
H_V	Vickers-Härte / GPa
I	Stromstärke / A
k	Geschwindigkeits- oder Reaktionskonstante / Zeit^{-1} (JMAK-Gleichung)
$k_{\text{Korr.}}$	Korrosionsrate / $\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$

$k_{p/m}$	Parabolische Nettogewichtszunahmerate / $\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{h}^{-1}$
$k_{p/s}$	Parabolische Schichtdickenwachstumsrate / $\text{nm}^2 \text{s}^{-1}$
K	Konstante der Norton-Gleichung / Einheit abhängig vom Spannungsexponenten n
K_{Ic-If}	Eindruckrisszähigkeit / $\text{MPa} \sqrt{m}$
l	Risslänge eines Vickers-Eindruck / m
L	Probenlänge
m	Masse / g oder kg (m_t , m_f , m_w : Trockenmasse, feuchte Masse, Masse in Wasser)
Δm	Massenänderung / kg oder g
m	Spannungsexponent der Norton-Gleichung
n	Zeitexponent / ohne Einheit (nach JMAK-Gleichung)
n_i	Molarer Anteil der Phase i pro Siliciumatom
η_s	(Kriech-)Viskosität / $\text{Pa} \cdot \text{s}$
ω	Rotationsfrequenz
P_{op}	Offene Porosität / %
ρ	Dichte / g cm^{-3}
ρ_{arch}	Archimedische Dichte / g cm^{-3}
ρ	Spezifischer elektrischer Widerstand / Ωm^{-1}
Q_{Si}	Freisetzungsrates des Siliciums (Korrosionsversuche) / mg cm^{-2}
R	Elektrischer Widerstand / Ω
σ_s	Druckspannung / Pa
σ	Elektrische Leitfähigkeit / S m^{-1}
t	Zeit
T	Temperatur / K oder $^{\circ}\text{C}$
T_g	Glasübergangstemperatur / K oder $^{\circ}\text{C}$
τ	Zeitverschiebung als Folge einer bestehenden Oxidschicht
U	Spannung / V
V_i	Molares Volumen der Phase i / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{Vol}\%$	Volumenanteil
ν	Poissonzahl
$\text{wt}\%$	Gewichtsanteil
x	Molarer Kohlenstoffanteil des $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$ ($1-x$: Molarer Stickstoffanteil $\text{ZrC}_x\text{N}_{1-x}$)
x, y	Koeffizientvariablen des molekularen Sauerstoffs
x_0	Oxidschichtdicke
Y	Geometriefaktor (zur Bestimmung des E-Moduls)
Y	Keramische Ausbeute / %

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Fachbereich Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt im Fachgebiet Disperse Feststoffe angefertigt. Sie wurde im Rahmen des Schwerpunktprogramms Nanomat 1181, IO64/1 unter der Leitung von Prof. Ralf Riedel von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt.

Ohne die Unterstützung und Hilfe zahlreicher Personen wäre diese Arbeit nicht entstanden, bei denen ich mich an dieser Stelle sehr gerne bedanken möchte.

Herrn Prof. Dr. Ralf Riedel danke ich, dass ich die Arbeit in seinem Fachgebiet anfertigen konnte und für die Freiheit, die er mir in der Erstellung überließ.

Herrn Dr. Emanuel Ionescu, meinem direkten Ansprechpartner in der Arbeitsgruppe, danke ich für die engagierte Betreuung und für die freundschaftliche Zusammenarbeit. Durch zahlreiche gemeinsame Diskussionen sowie durch seine kritischen Kommentare und Anmerkungen erhielt ich sehr wertvolle Anregungen für die Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe danke ich für die Übernahme des zweiten Gutachtens sowie Ihm und seinen Mitarbeitern, vor allem Frau Dipl.-Chem. Katharina Nonnenmacher sowie Herrn Dipl.-Ing. Mathis Müller für umfangreiche TEM-Untersuchungen.

Dr. Benjamin Papendorf, meinem ehemaligen Projekt-Kollegen, danke ich für einige hilfreiche Ratschläge sowie für den stets fachlich motivierenden und sehr freundschaftlichen Austausch.

Herrn Prof. Dr. Galusek und Frau Dr. Galuskova (Universität Trencin, Slowakei) sowie Herrn Prof. Dr. Sajgalik, Herrn Dr. Tomáš Plachky und Herrn Martin Vitkovic (Slowakische Akademie der Wissenschaften, Bratislava) danke ich für die enge Kooperation im Rahmen eines DAAD-geförderten Austauschs. Mit Ihrer Hilfe wurden keramische Proben heißgepresst und für die hydrothermalen Korrosionsversuche präpariert. Ein besonderer Dank gilt Dr. Galuskova für die Bereitstellung des Equipments der Korrosionsversuche und für die Übernahme der ICP-OES Messungen.

Zudem bedanke ich mich bei

... Frau Dipl.-Ing. Claudia Fasel für die TG/MS-Untersuchungen sowie für nützliche Ratschläge.

... Herrn Prof. Dr. Olivier Guillon für die Durchführung und für die Unterstützung bei der Auswertung der Druckkriechversuche.

... Herrn Jean-Christophe Jaud für zahlreiche Röntgenbeugungsmessungen.

... Herrn Dr. Hergen Breitzke für die Festkörper-NMR-Messungen.

... Frau M.Sc. Miria Andrade für die Aufnahme von Raman-Spektren.

... Herrn Michael Heyse für das planparallele Schleifen einiger keramischer Proben.

... meinen ehemaligen HiWis und Vertiefungspraktikanten, die mich in der praktischen Laborarbeit unterstützt haben (in chronologischer Reihenfolge: Alexander Uhl, Richard Günzler, Daniel Bick, Kim Bergner und Aniruddh Das).

... dem gesamten AK Riedel für eine angenehme Arbeitsatmosphäre und bei jedem Mitarbeiter für seinen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit, auch wenn er persönlich hier nicht genannt ist.

Besonders meinen Eltern sowie meiner gesamten Familie danke ich für Ihre stete Unterstützung, so dass ich die Arbeit fertigstellen konnte.

Veröffentlichungen

Im Rahmen dieser Promotion sind die folgenden Arbeiten zur Veröffentlichung erschienen:

1. **C. Linck**, E. Ionescu., B. Papendorf, D. Galuskova, D. Galusek, P. Sajgalík, R. Riedel, “Corrosion behavior of silicon oxycarbide-based ceramic nanocomposites under hydrothermal conditions”, *Int. J. Mater. Res.*, **103** (2012) 31-39
2. E. Ionescu, **C. Linck**, C. Fasel, M. Müller, H.-J Kleebe, R. Riedel, „Polymer-Derived SiOC/ZrO₂ Ceramic Nanocomposites with Excellent High-Temperature Stability”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**(1) (2010) 241-250
3. B. Papendorf, E. Ionescu, H.-J. Kleebe, **C. Linck**, O. Guillon, K. Nonnenmacher, R. Riedel, „High-Temperature Creep Behavior of Dense SiOC-Based Ceramic Nanocomposites: Microstructural and Phase Composition Effects”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**(1) (2013) 272-280
4. E. Ionescu, C. Terzioglu, **C. Linck**, J. Kasper, A. Navrotsky, R. Riedel, „Thermodynamic Control of Phase Composition and Crystallization of Metal-Modified Silicon Oxycarbides”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**(6) (2013) 1899-1903

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Christoph Linck
Geburtsdatum 30.12.1981
Geburtsort Frankfurt am Main
Staatsangehörigkeit deutsch

Schulausbildung

1992-2001 Karl-Theodor-v.-Dalberg Gymnasium in Aschaffenburg
Abschluss: Abitur

Studium

2002-2008 Studium der Materialwissenschaft an der TU Darmstadt
Diplomarbeit im Fachgebiet Disperse Feststoffe des Fachbereichs Material- und Geowissenschaften an der TU Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. Ralf Riedel:
„Keramische SiOC/ZrO₂-Nanokomposite – Herstellung und Charakterisierung bezüglich Hochtemperatureigenschaften“
Abschluss: Dipl.-Ing.

Promotion

2008-2016 Promotion im Fachgebiet Disperse Feststoffe des Fachbereichs Material- und Geowissenschaften an der TU Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. Ralf Riedel:
„Keramische SiCN/ZrO₂- und SiOC/ZrO₂-Nanokomposite – Synthese, thermochemische und thermomechanische Eigenschaften“

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literaturverweise angefertigt habe.

Aus fremden Quellen (direkt oder indirekt) übernommene Gedanken und Ideen sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde bisher keinem anderen Prüfungsausschuß vorgelegt und noch nicht veröffentlicht.

Aschaffenburg, den 03.06.2016

.....